

**Hydrocobaltierung
und Cobalt-katalysierte Hydrierung
von Aromaten**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
HARALD PRIEMER
aus Fellhammer (Krs. Waldenburg/Schlesien)

1987



**Hydrocobaltierung
und Cobalt-katalysierte Hydrierung
von Aromaten**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
HARALD PRIEMER
aus Fellhammer (Krs. Waldenburg/Schlesien)

1987

Referent:

Prof. Dr. K. Jonas

Korreferent:

Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 5. 1987

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung von
Herrn Prof. Dr. Klaus Jonas
im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr.

Dem Direktor des Instituts,
Herrn Prof. Dr. G. Wilke,
danke ich für die freundliche Aufnahme am Institut und die groß-
zügige Unterstützung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Klaus Jonas,
meinem verehrten Doktorvater, danke ich für die Überlassung des
Themas, die wissenschaftliche Anleitung und die ausgezeichnete
Betreuung der Arbeit durch wertvolle Diskussionen und freundliche
Unterstützung.

Den folgenden Herren und ihren Mitarbeitern danke ich für die von ihnen durchgeführten Messungen, Auswertungen und Interpretationshilfen:

Dr. D. Henneberg (Massenspektroskopie), Prof. Dr. C. Krüger (Kristallstrukturanalytik), Priv.-Doz. Dr. R. Benn und Dr. R. Mynott (Kernresonanzspektroskopie), Dr. K. Seevogel (Infrarotspektroskopie) und Dr. G. Schomburg (Gaschromatographie).

Den Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe, namentlich Herrn C. Schulte und Herrn K. Herkel sowie Herrn U. Nienhaus und Frau M. Hannappel, danke ich herzlich für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

Die vorliegende Textform wurde mit Hilfe des Programms "STARTEXTER" auf einem Commodore 64 Home-Computer erstellt.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Allen Institutsangehörigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich herzlich.

In Dankbarkeit
meinen lieben Eltern

1.	Einleitung	1
2.	Synthese der Ausgangsstoffe zur Darstellung von Bisphosphan(η^3 -allyl)cobalt-Komplexen	7
2.1.	Darstellung von (η^4 -1,5-Cyclooctadien)(η^3 -cyclooctenyl)cobalt	7
2.2.	Darstellung der eingesetzten ditertiären Phosphane $R'R''P(CH_2)_nPR'R''$	9
3.	Synthese von Bisphosphan(η^3 -allyl)cobalt-Komplexen	14
3.1.	Darstellung von Bisphosphan(η^3 -cyclooctenyl)cobalt- Komplexen aus (η^4 -Cyclooctadien)(η^3 -cyclooctenyl)- cobalt und Bisphosphanen	15
3.2.	Darstellung von Bisphosphan(η^3 -allyl)cobalt-Komplexen aus Bisphosphan-Olefin-Cobaltaten(-I) und Allylhalogeniden	24
4.	Synthese mehrkerniger Bisphosphanhydridocobalt-Komplexe	27
5.	Hydrocobaltierung von Arenen	36
6.	Zweikernige Übergangsmetallkomplexe mit Arenbrücken	47



7.	Reaktionen von Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten mit Arenen und Olefinen, die unter Erhalt der Cobalt-Wasserstoff-Bindung verlaufen	53
7.1.	Reaktionen mit kondensierten Arenen	54
7.2.	Reaktionen mit Dienen	57
8.	Bisphosphan-Cobalt-Komplexe mit "Agostischem Wasserstoff"	76
9.	Reaktionen von Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten mit Monoenen, Dienen oder Trienen, die unter Spaltung der Cobalt-Wasserstoff-Bindung verlaufen	87
10.	Reaktionen von Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten mit Fünfringolefinen	104
11.	Darstellung von Bisphosphan- π -Allyl-Cobaltkomplexen unter C-C-Bindungsbruch des reagierenden Olefins	114
12.	Synthese von Bisphosphan-(isopropylcyclopentadienyl)cobalt-Komplexen	122
13.	Bis(ditert.-butylphosphino)propan(ethen)cobalt, der erste metallorganische 15e-Cobalt(0)-Komplex	125

14.	Cobalt-katalysierte Olefin- und Arenhydrierungen	132
15.	Zusammenfassung	144
16.	Experimenteller Teil	158
16.0.1.	Lösungsmittel und Ausgangsstoffe	158
16.0.2.	Elementaranalysen	160
16.0.3.	Spektroskopische Messungen	160
16.0.4.	Kristallstrukturanalysen	161
16.0.5.	Sonstige physikalische Messungen	162
16.1.	Synthesen von chelatisierenden Bisphosphanen	163
16.2.	Synthesen von Bisphosphan(η^3 -cyclooctenyl)cobalt-Komplexen	180
16.3.	Synthesen mehrkerniger Bisphosphanhydridocobaltkomplexe	198
16.4.	Synthesen von Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)cobalt-Komplexen	203
16.5.	Synthesen von zweikernigen Bisphosphancobaltkomplexen mit Arenbrücken	215

	Seite
16.6. Synthesen von Bisphosphan(η^4 -dien)hydridocobalt-Komplexen	219
16.7. Synthesen von Bisphosphancobaltkomplexen mit agostischem Wasserstoff	241
16.8. Synthesen von Bisphosphan(η^3 -(cyclo)alkenyl)cobalt-Komplexen	250
16.9. Synthesen von Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexen	268
16.10. Synthesen von Bisphosphan(isopropyl- η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexen	274
16.11. Synthese von Bis(ditert.-butylphosphino)propan-(ethen)cobalt	276
16.12. Sonstige Verbindungen	279
16.13. Cobalt-katalysierte Olefin- und Arenhydrierungen	287
17. Literatur-Verzeichnis	300

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

acac	Acetylacetonat
Ar	Aryl
Ar.	Aren
ber.	berechnet
bpy	2,2'-Bipyridin
br	breit
n-Bu	n-Butyl
Bu ^t	tert.-Butyl
CHT	1,3,5-Cycloheptatrien
CI	chemische Ionisation
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CpH	1,3-Cyclopentadien
CpPr ⁱ	Isopropylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Tag; Dublett (NMR)
DBu ^t PP	1,3-Bis(ditert.-butylphosphino)propan
DCPB	1,4-Bis(dicyclohexylphosphino)butan
DCPE	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
DCPM	1,1-Bis(dicyclohexylphosphino)methan
DCPP	1,3-Bis(dicyclohexylphosphino)propan
DMPE	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
DPPB	1,4-Bis(diphenylphosphino)butan
DPPE	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
DPPM	1,1-Bis(diphenylphosphino)methan
DPPP	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
DPr ⁱ PE	1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan
DPr ⁱ PP	1,3-Bis(diisopropylphosphino)propan

d.Th.	der Theorie
δ	chemische Verschiebung
EA	Elementaranalyse
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
GT	Gerätetemperatur
h	Stunde
HV	Hochvakuum (10^{-3} bis 10^{-4} Torr)
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
Kat.	Katalysator
Kat.-Vorst.	Katalysator-Vorstufe
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
m	middle (IR); Multiplett (NMR)
M	Übergangsmetall
M ⁺	Molekülpeak
Me	Methyl
MG	Molekulargewicht
min.	Minute
MS	Massenspektroskopie
Multipli.	Multiplizität
NaphH	Naphthalin
nbd	2,5-Norbornadien
NMR	Kernresonanzspektroskopie
ÖV	Ölpumpenvakuum (10^{-1} bis 10^{-2} Torr)
Ph	Phenyl

ppm	parts per million
Pr ⁱ	iso-Propyl
R	Organylrest
Rkt.-Zt.	Reaktionszeit
s	strong (IR); Singulett (NMR)
sh	shoulder
Σ	Summe
t	Triplet
THF	Tetrahydrofuran
TON	turnover number (Umsatzzahl)
ttt-CDT	trans,trans,trans-Cyclododeca-1,5,9-trien
vs	very strong
w	weak

1. Einleitung

Im Jahre 1932 wurde von W. Hieber¹⁾ erstmals über die mögliche Existenz eines Cobalt-Hydrido-Tetracarbonyl-Komplexes berichtet; dieser konnte jedoch erst vier Jahre später von dem gleichen Autor²⁾ in reiner Form erhalten werden.

1939 untersuchten R.V.G. Ewens und M.W. Lister³⁾ mit Hilfe der Elektronenbeugung das $\text{CoH}(\text{CO})_4$ und $\text{FeH}_2(\text{CO})_4$ im Gaszustand, konnten aber keine Aussage über die Lage der H-Atome machen.

W. Hieber⁴⁾ machte auf Grund der chemischen Eigenschaften der beiden Carbonyl-Hydrido-Komplexe 1942 den Vorschlag, daß die H-Atome am Übergangsmetallatom gebunden sind und sich nicht, wie 3 Jahre zuvor angenommen, an den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen befinden.

Jedoch erst im Jahre 1955 konnten J.M. Birmingham und G. Wilkinson⁵⁾ anhand eines ^1H -NMR-Experimentes von $\text{ReH}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ das Strukturelement M-H erstmals eindeutig nachweisen.

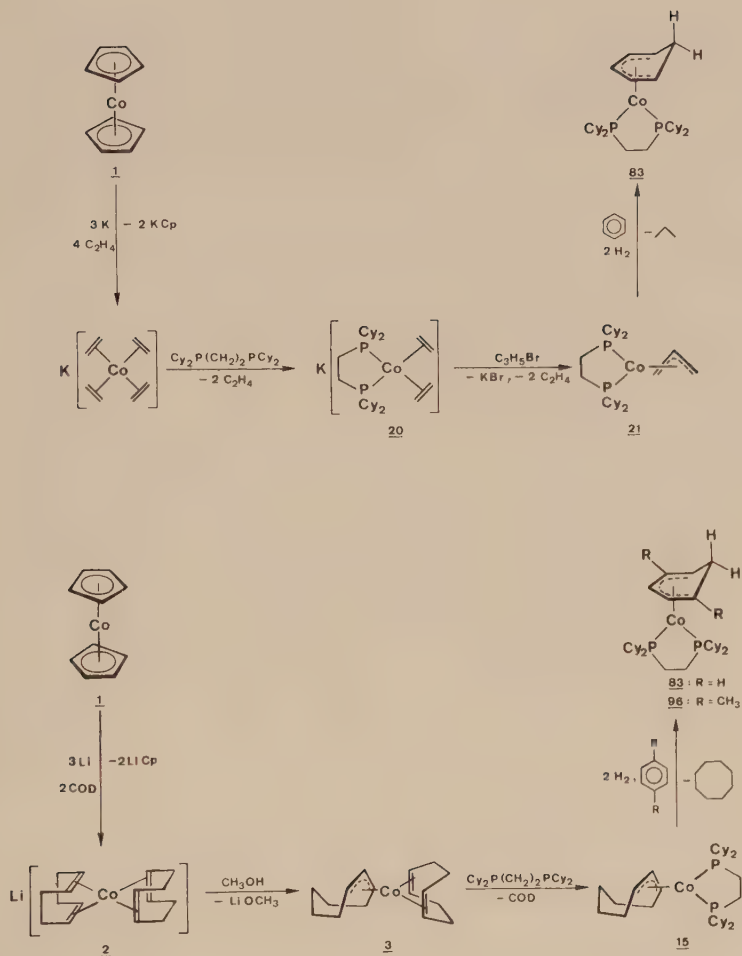
1960 wurde die erste Röntgenstruktur einer Übergangsmetallhydridoverbindung publiziert⁶⁾. Es handelt sich um die Struktur des Platin(II)-Komplexes $\langle (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P} \rangle_2\text{PtHBr}$.

Die erste durch Neutronenbeugung bestimmte Struktur veröffentlichte A.P. Ginsberg et al.⁷⁾ 1964. Danach befinden sich im K_2ReH_7 sechs der neun Wasserstoffatome an den Ecken eines trigonalen Prismas, die restlichen drei H-Atome sind zentriert über den rechteckigen Seiten des Prismas

lokalisiert, in dessen Mittelpunkt sich das Rheniumatom befindet.

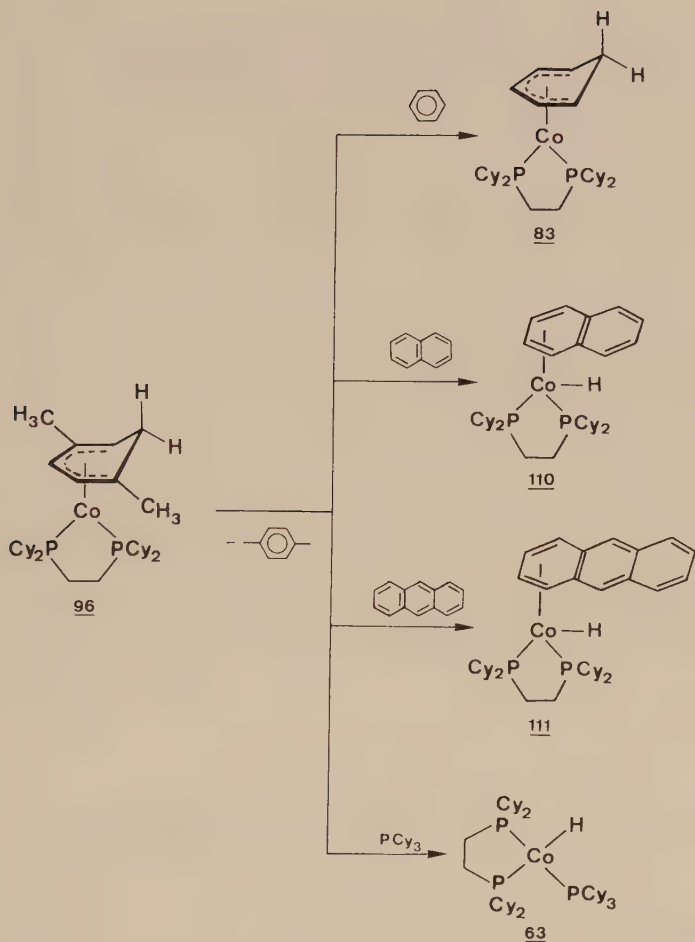
In diesen 32 und den darauffolgenden Jahren wurden viele Versuche unternommen, Übergangsmetallhydridokomplexe, die für katalytische Prozesse¹¹⁾ eine große Bedeutung haben, zu synthetisieren, zu charakterisieren und deren Rolle in katalytischen Prozessen aufzuklären. Als Beispiele seien hier die Hydroformylierung von Olefinen¹²⁾ mit CoH(CO)_4 als Katalysator sowie die Alken- und Alkin-Hydrierung mit $\text{RhCl(P(C}_6\text{H}_5)_3)_3$ als Katalysator (Wilkinson-Katalysator¹³⁾) genannt. Diese Rhodium-Verbindung katalysiert die Hydrierung von Olefinen wie z.B. Cyclohexen oder 1-Hepten bei 25°C und 1 atm. H_2 in homogener Lösung.

G. Koepe¹⁴⁾ konnte über den von K. Jonas^{15,16)} eröffneten, einfachen Syntheseweg des Totalabbaus von Metallocenen chelatphosphorhaltige, neue Allyl-Cobalt(I)-Verbindungen erhalten, die mit Wasserstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aromaten zu hydrocobaltierten Arenen reagieren (Schema 1).



Schema 1: Synthesewege zu den hydrocobaltierten Arenen **83** und **96**.

Unter der Vielzahl der auf diesen Wegen dargestellten Cobaltverbindungen verdient das hydrocobaltierte p-Xylol 96 besondere Aufmerksamkeit, da es sich als Quelle für die hochreaktive Bisphosphanhydridocobalt-Einheit $\langle (\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2 \rangle \text{CoH}$ ganz besonders eignet. Es tritt leicht "Retro"-Hydrocobaltierung ein, so daß bei der Reaktion mit Benzol unter Hydrocobaltierung dieses Aromaten der rote $18e-\eta^5$ -Cyclohexadienylkomplex 83 entsteht <Schema 2>. Dieser Cyclohexadienylcobalt(I)-Komplex 83 kann bei $+60^\circ\text{C}$ als Katalysator-Vorstufe für die Cobalt-katalysierte Hydrierung von Benzol eingesetzt werden^{1,33}. Die Umsetzung von hydrocobaltiertem p-Xylol 96 mit Naphthalin bzw. Anthracen liefert die gelben $18e-\eta^4$ -Dien-Hydrido-Verbindungen $\text{DCPECoH}(\text{Naphthalin})$ (110)^{1,33, 143} und $\text{DCPECoH}(\text{Anthracen})$ (111)¹⁴³ <Schema 2>. Bei all diesen Reaktionen kommt es ebenso wie bei der Umsetzung von 96 mit Tricyclohexylphosphan, bei der der dunkelblaue $16e$ -Komplex 63^{111, 133, 143} entsteht <Schema 2>, zur Freisetzung des aromatischen p-Xylols <"Retro"-Hydrocobaltierung>.



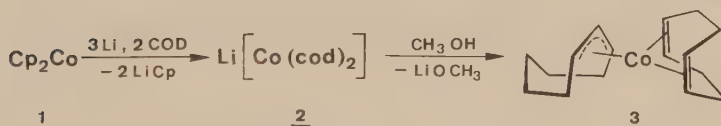
Schema 2: Hydrocobaltiertes p-Xylol 96
als Quelle für koordinativ ungesättigte
Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten.

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es, durch Variation der an das Cobaltatom gebundenen Chelatphosphane noch weitere Bisphosphan-Cobalt-Komplexe zu synthetisieren und u.a. deren Eignung als Katalysator-Vorstufen für die Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu überprüfen. Die Variation bestand einerseits in der Änderung der Ringgröße $\langle \text{CoP}_2\text{C}_n \rangle$, die durch das Cobalt, die beiden Phosphor- und die Anzahl der Methylenkohlenstoffatome zwischen diesen beiden P-Atomen bestimmt ist, und andererseits in der Veränderung der organischen Gruppen R am Chelatphosphan $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$.

2. Synthese der Ausgangsstoffe zur Darstellung von Bisphosphan(η^3 -allyl)cobalt-Komplexen

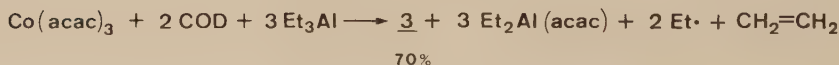
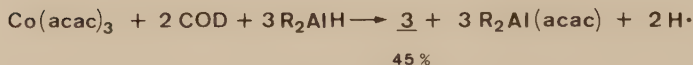
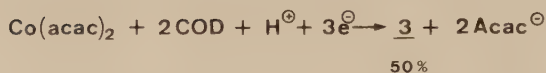
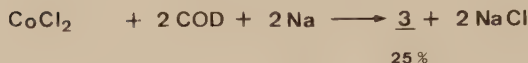
2.1. Darstellung von (η^4 -1,5-Cyclooctadien) (η^3 -cyclooctenyl)cobalt

Durch den in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Syntheseweg zu hochreinem (η^4 -1,5-Cyclooctadien) (η^3 -cyclooctenyl)cobalt (3) im 100 g Maßstab nach Schema 3 war eine wichtige Grundlage für den präparativen Zugang zu einer Reihe von Bisphosphan(η^3 -cyclooctenyl)cobalt-Verbindungen gelegt. Dieser sehr einfache Weg zu 3 ergibt über beide Stufen Ausbeuten von mehr als 90 % d.Th.^{13), 14)}. Er führt über das Alkalimetallcobaltat 2¹³⁾, dessen Isolierung in fester Form zwar möglich, für die zweistufige Synthese von 3 aber nicht erforderlich ist.



Schema 3: Zweistufige Synthese von hochreinem (η^4 -1,5-Cyclooctadien) (η^3 -cyclooctenyl)cobalt (3) ausgehend von Cobaltocen (1).

Frühere Synthesewege gingen von Cobalt(II)-chlorid bzw. Cobaltacetylacetonat und 1,5-Cyclooctadien aus, wobei die Reduktion des Cobalts entweder durch Natrium in THF/Pyridin¹⁶⁾, auf elektrochemischen Wege¹⁷⁾ oder durch $R_2AlH^{18), 19)}$ oder $(C_2H_5)_3Al^{18), 19), 20)}$ erfolgte (Schema 4).

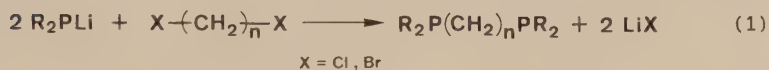


Schema 4: Frühere Synthesewege zu
(η^4 -Cyclooctadien)(η^3 -cyclooctenyl)cobalt (3).

Bei letzteren beiden Synthesewegen bereitete die quantitative Abtrennung der Organylaluminiumverbindungen erhebliche Schwierigkeiten.

2.2. Darstellung der eingesetzten ditertiären Phosphane $R'R''P(CH_2)_nPR'R''$

Über Verbindungen des Typs $R_2P(CH_2)_nPR_2$ ($R = C_6H_{11}, = Cy$ bzw. C_2H_5 ; $n = 3 - 5$) wurde erstmals 1959 von K. Issleib und D.-W. Müller²¹⁾ berichtet. In Gleichung 1 ist die Darstellung dieser ditertiären Phosphane aus Dialkylphosphanlithium und 1,n-Dihalogenalkanen gezeigt.

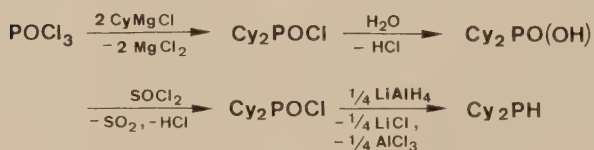


Ebenfalls im Jahre 1959 war von K. Issleib und A. Tzschach bereits die Dialkylphosphan²²⁾- <Schema 5> und die Dialkylphosphanlithium²³⁾-Synthese <Gleichung 2> publiziert worden.



Das Dialkylphosphan Cy_2PH <Schema 5> wurde durch Reduktion von Cy_2POCl mit $LiAlH_4$ in 60 %iger Ausbeute als ölige Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von $281 - 283^\circ C$ bei Normaldruck erhalten.

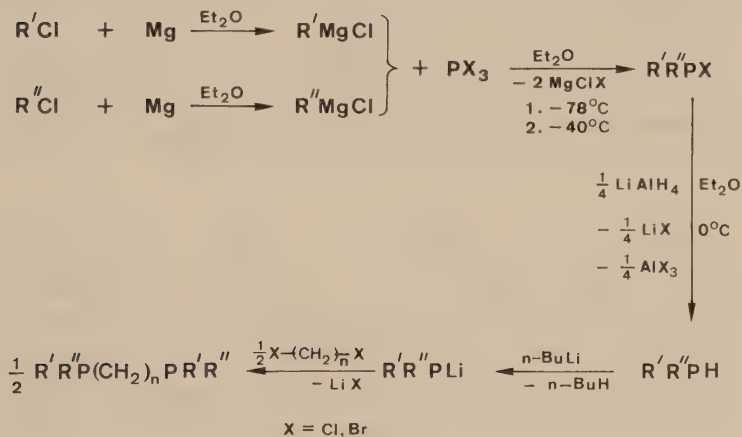
Die Veröffentlichung der Synthese des Dicyclohexylphosphorylchlorids <Schema 5> war schon 1954 durch A. Brack und K. Issleib²⁴⁾ erfolgt. Ausgehend von POCl_3 erhielten die Autoren bei der Reaktion mit Cyclohexylmagnesiumchlorid das Cy_2POCl , das durch die anschließende wässrige Aufarbeitung in das Dialkylphosphorsäurederivat $\text{Cy}_2\text{PO(OH)}$ (>75 % d.Th.) überführt wurde. Die Reaktion mit Thionylchlorid ergab das Dialkylsäurechlorid Cy_2POCl (>82 % d.Th.) zurück, das dann später ebenso wie das Reaktionsprodukt aus PCl_3 und CyMgCl für die Phosphan-Darstellung²²⁾ eingesetzt wurde.



Schema 5: Darstellung von Cy_2PH ausgehend von POCl_3 .

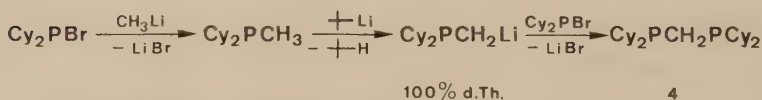
Während bei der von K. Issleib et al. entwickelten und in Schema 5 gezeigten Cy_2PH -Synthese die Phosphor(V)-Verbindung POCl_3 als phosphorhaltiges Edukt eingesetzt wurde, verwendete ich Phosphor(III)-halogenide als phosphorhaltige Ausgangsstoffe <siehe Schema 6>.

Ausgehend von Alkylchloriden $R'Cl$ gelangt man über deren Grignard-Verbindungen $RMgCl$ und anschließender Reaktion dieser mit PX_3 ($X = Cl, Br$) zu den Dialkylphosphorhalogeniden $R'R''PX$. Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid überführt letztere in die entsprechenden Dialkylphosphane $R'R''PH$. Die Phosphane werden nach der Lithiierung²³ mit 1,n-Dichlor- bzw. Dibromalkanen umgesetzt und ergeben so die ditertiären Phosphane $R'R''P(CH_2)_nPR'R''$ 5 bis 13 (Schema 6, siehe auch Tabelle 1, Seite 13).



Schema 6: Darstellung der
ditert. Phosphane $R'R''P(CH_2)_nPR'R''$ 5 - 13.

Dicyclohexylphosphinomethan $R'R''PCH_2PR'R''$ ($R' = R'' = C_6H_{11}$) (4) kann nicht analog gemäß Schema 6 durch Umsetzung von $(C_6H_{11})_2PLi$ mit CH_2Cl_2 dargestellt werden, da bei dieser Umsetzung das Tetracyclohexyldiphosphan entsteht²¹. In Ether läßt sich dieses bei 0°C mit elementarem Brom²⁵ wieder zu Cy_2PBr ²⁶,²⁷ "spalten". Die Synthese von 4, das 1970 zum erstenmal als Ligand beim Nickel²⁸,²⁹ eingesetzt worden ist, erfolgt mit guten Ausbeuten nach dem in Schema 7 gezeigten Verfahren.



Schema 7: Darstellung von Dicyclohexylphosphinomethan (4).

Über die Metallierung einer am Phosphor gebundenen Methylgruppe durch Reaktion mit tertiär Butyllithium berichteten erstmals 1965 D.J. Peterson und H.R. Hays³⁰. H.H. Karsch und H. Schmidbaur³¹ wendeten dieses Verfahren 1977 auf die Methylgruppe von Trimethylphosphan an. Die Autoren erhielten das Produkt $(CH_3)_3PCH_2Li$ durch Metallierung von PMe_3 mit tert.-Butyllithium portionsweise im Verlauf von einer Woche mit 93 %iger Gesamtausbeute. Die in Schema 7 wiedergegebene Cy_2PCH_2Li -Darstellung verläuft bei den von mir gewählten Reaktionsbedingungen (siehe Schema 7 und experimenteller Teil, Seite 163) bereits innerhalb von 24 Stunden quantitativ.



n	R' = R''	δ	R' = R''	δ	R' = R''	δ	R'	R''	δ
1	<u>4</u> Cy	-11.6							
2	<u>5</u> Cy	+0.9	<u>10</u> Pr ⁱ	+9.0					
3	<u>6</u> Cy	-7.4	<u>11</u> Pr ⁱ	+1.3	<u>12</u> Bu ^t	+26.1	<u>13</u> Pr ⁱ	Bu ^t	+14.4
4	<u>7</u> Cy	-5.8							
5	<u>8</u> Cy	-5.8							
6	<u>9</u> Cy	-5.8							

Tabelle 1: $^{31}P(^1H)$ -NMR-Daten der Bisphosphane 4 - 13

<GT; d₆-THF; 32.4 MHz; δ in ppm; Cy = C₆H₁₁,

Prⁱ = C₃H₇, Bu^t = C₄H₉>.

In Tabelle 1 sind die $^{31}P(^1H)$ -NMR-Daten der von mir dargestellten ditertiären Bisphosphane zusammengestellt. Wie erkennbar ist, verhalten sich die Inkremente der Alkylgruppen am Phosphor für dessen chemische Verschiebung δ additiv. So würde man für das Bisphosphan 13 eine chemische Verschiebung δ von +13.7 ppm erwarten:

$$\delta <\underline{12}> - \delta <\underline{11}> / 2 + \delta <\underline{11}> =$$

$$<+26.1 - 1.3> \text{ ppm} / 2 + 1.3 \text{ ppm} = +13.7 \text{ ppm}.$$

Der beobachtete Wert von 13 liegt bei $\delta = +14.4$ ppm.

Weiterhin ist zu erkennen, daß die chemische Verschiebung δ_n^{*} bei den Bis(dicyclohexylphosphino)alkanen für $n \geq 4$ mit -5.8 ppm konstant bleibt, d.h. die Verlängerung der Kohlenstoffkette zwischen den beiden Phosphoratomen über vier C-Atome hinaus bewirkt keine Änderung mehr der chemischen Verschiebung δ des Phosphorsignals im $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ -NMR-Spektrum.

Bei $n = 1$ bis 4 beobachtet man ein "springendes" Verhalten der Phosphorresonanz, d.h. das $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ -NMR-Signal von DCPM (4) liegt bei hohem Feld ($\delta_1 = -11.6$ ppm), das von DCPE (5) bei relativ niedrigerem ($\delta_2 = +0.9$ ppm), das des DCPD (6) wieder bei höherem ($\delta_3 = -7.4$ ppm) und das Signal von DCPB (7) dann wiederum bei niedrigerem Feld ($\delta_4 = -5.8$ ppm). Dieses Verhalten wird auch bei den analogen an den Phosphoratomen Phenylgruppen tragenden Bisphosphanen beobachtet: DPFM, $\delta_1 = -22.7$ ppm; DPPE, $\delta_2 = -13.2$ ppm; DPPP, $\delta_3 = -17.3$ ppm und DPPB, $\delta_4 = -15.0$ ppm³²⁾.

3. Synthese von Bisphosphan(η^3 -allyl)cobalt-Komplexen

*³⁾ Der Index n gibt die Anzahl der Methylenkohlenstoffatome zwischen den beiden Phosphoratomen an.

3.1. Darstellung von Bisphosphan(η^{∞} -cyclooctenyl)cobalt-Komplexen aus (η^4 -Cyclooctadien)(η^{∞} -cyclooctenyl)-cobalt und Bisphosphanen

In Anlehnung an den von G. Koepe^{1,2} aufgezeigten Weg zu 15 konnte eine Reihe neuer Bisphosphan(η^{∞} -cyclooctenyl)-cobalt-Verbindungen synthetisiert werden <14 und 16 - 19 in Schema 8>.

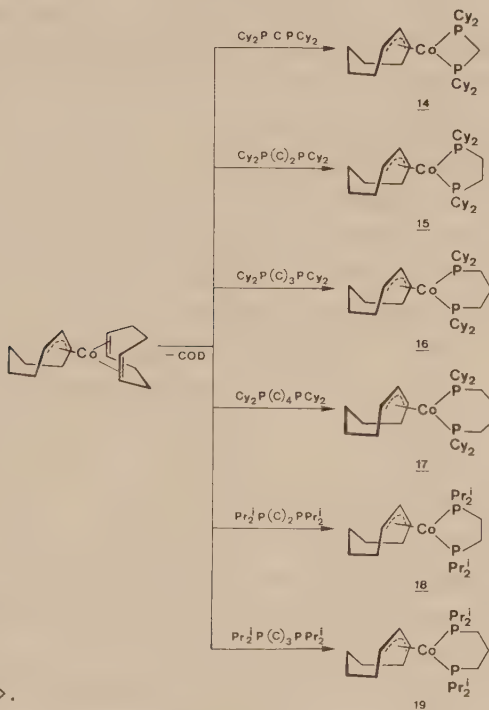
Tabelle 2:

	t	δ
<u>14</u>	-110	+19.3
<u>15</u>	-50	+89.1
<u>16</u>	-110	+40.3
<u>17</u>	-110	+45.3
<u>18</u>	-100	+97.5
<u>19</u>	-80	+46.8

$^{\infty}\text{P}(^1\text{H})$ -NMR-Daten

<t in °C; d_{THF}-THF;

δ in ppm; 32.4 MHz>.



Schema 8: Darstellung der Bisphosphan(η^{∞} -cyclooctenyl)-cobalt-Komplexe 14 - 19 <C = CH₂>.

Die Darstellung der in Schema 8 tabellierten Komplexe 14 bis 19 erfolgte aus 3 und dem entsprechenden Bisphosphan in Ether bzw. n-Hexan bei Raumtemperatur. Kristallines 15 - 17 und 19 sind dunkelblau, 14 ist dunkelgrün und 18 fällt als rotviolettcs Öl an <Ausbeute 61 - 92 % d.Th.>. 19 ist thermisch sehr viel weniger stabil als alle anderen Cyclooctenylcobalt-Komplexe 14 bis 18.

Deren Bildungsgeschwindigkeit ist abhängig von der Ringgröße, die durch das Cobalt, die beiden Phosphoratome und die Anzahl der Kohlenstoffatome zwischen diesen beiden bestimmt wird. Beispielsweise erfolgt die Umsetzung von 3 mit $(CH_2)_n <P(C_6H_{11})_2>_2$ ($n = 2$, (5); $n = 3$, (6); $n = 4$, (7)> zu 15, 16 und 17 sehr viel schneller als mit $CH_2 <P(C_6H_{11})_2>_2$ (4) zu 14, in dem Cobalt, Kohlenstoff und die beiden Phosphoratome einen Vierring bilden.

Es handelt sich bei den Verbindungen 14 bis 19 um 16e-Komplexe mit Cobaltatomen quadratisch planarer Koordinationsgeometrie <siehe Abbildung 1, Seite 20>. Darauf weisen sämtliche NMR-spektroskopischen Daten hin. Im $^{31}P(^1H)$ -NMR-Spektrum zeigen 14 - 17 und 19 bei Temperaturen von $-50^\circ C$ bis $-110^\circ C$ in Abhängigkeit von der CoP_2C_n -Ringgröße im Bereich von $\delta = +19.3$ ppm bis $\delta = +97.5$ ppm (d_{60} -THF; 32.4 MHz) <siehe Tabelle 2 in Schema 8> nur ein einziges Signal. Bei einer tetraedrischen Ligandenanordnung unter Berücksichtigung der endständigen C-Atome der Allylgruppe ist ein AB-System zu erwarten.

Betrachtet man die Komplexierungsshifts Δ dieser Signale <siehe Tabelle 3, Seite 17>, so stellt man fest, daß diese

bei den Chelatphosphanen DCPE (5) und DPr¹ PE (10), deren Phosphor- und Brückenmethylenkohlenstoffatome mit dem Cobaltatom einen Fünfring bilden, mit +88.2 ppm und +88.5 ppm am größten sind.

L	δ_F	δ_P	Δ	L	δ_F	δ_P	Δ	R
DCPM	-11.6	+19.3	+30.9					4
DCPE	+0.9	+89.1	+88.2	DPr ¹ PE	+9.0	+97.5	+88.5	5
DCPP	-7.4	+40.3	+47.7	DPr ¹ PP	+1.3	+46.8	+45.5	6
DCPB	-5.8	+45.3	+51.1					7

Tabelle 3: ³¹P(¹H)-NMR-Daten

der Komplexe LCo(η^3 -C₆H₅) 14 - 19

$\Delta = \delta_P - \delta_F$ = Komplexierungsshift

δ_P = komplexiertes Chelatphosphan

δ_F = freies Bisphosphan

R = Ringgröße <CoP₂C_n>.

In Einklang damit stehen die NMR-Daten der Platin-Komplexe Ph₂P(CH₂)_nPPh₂PtMe₂ <n = 1 - 4> und Ph₂P(CH₂)_nPPh₂PtEt₂ <n = 2 - 4> <siehe Tabelle 4, Seite 18>. Auch bei diesen Verbindungen sind die Δ -Werte dann am größten <+58.6 ppm und +58.3 ppm>, wenn chelatisierendes Bisphosphan und Platin einen Fünfring <PtP₂C₂> bilden.

LPtMe ₂				LPtEt ₂				
L	δ_F	δ_P	Δ	L	δ_F	δ_P	Δ	R
DPPM	-22.7	-40.4	-17.7					4
DPPE	-13.2	+45.4	+58.6	DPPE	-13.2	+45.1	+58.3	5
DPPP	-17.3	+3.2	+20.5	DPPP	-17.3	+3.0	+20.3	6
DPPB	-15.0	+18.8	+33.8	DPPB	-15.0	+18.5	+33.5	7

Tabelle 4: $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ -NMR-Daten
 der Komplexe LPtMe₂^{32), 34)} und LPtEt₂^{32), 35)}
 $\Delta = \delta_P - \delta_F$ = Komplexierungsshift
 δ_P = komplexiertes Chelatphosphan
 δ_F = freies Bisphosphan
 R = Ringgröße $\langle \text{CoP}_2\text{C}_n \rangle$.

Eine einleuchtende Erklärung für diesen besonders starken Tieffeld-Komplexierungsshift gibt es nicht. Frühere Annahmen, wonach Abweichungen vom Tetraederbindungswinkel am Phosphor dafür verantwortlich zu machen sind, mußten revidiert werden, nachdem man die wichtigsten Bindungswinkel in den analog aufgebauten Bisphosphandichloropalladium-Komplexen den entsprechenden Komplexierungsshifts Δ gegenüber gestellt hatte. So zeigte sich z.B., daß der Bindungswinkel Pd-P-C beim DPPEPdCl₂ mit 108.5°^{32), 34), 36)} nahezu dem Tetraederwinkel von 109.3° entspricht, während er beim DPPPDPdCl₂ bei 115.9°^{32), 34), 36)} liegt. Es sollte also

eigentlich beim DCP-P-Komplex, d.h. beim "PtP₂C₃-Sechsring" eine Anomalie auftreten, die aber nicht beobachtet werden konnte.

Das ³¹P(¹H)-NMR-Signal von Ph₂PCH₂PPh₂PtMe₂ liegt bei δ = -40.4 ppm und damit um 17.7 ppm höher als das Phosphorsignal des freien Phosphans Ph₂PCH₂PPh₂ <DPPM, δ = -22.7 ppm> (siehe Tabelle 4). Dieser Hochfeld-Komplexierungsshift im "Vierring", dessen Ursache möglicherweise die Ringspannung darstellt (vergleiche Ph₂PCH₂PPh₂PdCl₂: Pd-P-C = 94.7° ³², ³⁴, ³⁶), ist beim DCPMCo(η³-C₈H₁₅) (14) nicht erkennbar. Das Signal des komplexgebundenen Chelatphosphans 4 liegt gegenüber dem des freien DCPM (4) um 30.9 ppm bei tieferem Feld, d.h. man findet anstatt des Hochfeld- einen Tieffeld-Komplexierungsshift. Dieser Tieffeldkomplexierungsshift ist in der Reihe der Bisphosphan(η³-cyclooctenyl)cobalt-Komplexe kleiner als die Shifts bei den "Fünf-", "Sechs-" und "Siebenringen" <CoP₂C₂, CoP₂C₃ und CoP₂C₄>, die zwischen 45.5 ppm und 88.5 ppm liegen (siehe Tabelle 3, Seite 17).

Die ¹³C(¹H)-NMR-Daten (Tabelle 5) der Komplexe 14 bis 17 und 19 unterstützen die auf Seite 16 auf Grund der ³¹P(¹H)-NMR-Daten bestimmte quadratisch planare Cobalt-Koordinationsgeometrie (Abbildung 1, Seite 20). Die Bisphosphan(η³-cyclooctenyl)cobaltkomplexe besitzen eine Spiegelebene, so daß die Kohlenstoffatome des Achtrings nur fünf Signale im ¹³C(¹H)-NMR-Spektrum liefern. Dementsprechend erscheinen für die Brückenmethylenkohlenstoffatome zwischen den Phosphoratomen des Chelatliganden nur ein bzw. zwei Signale.

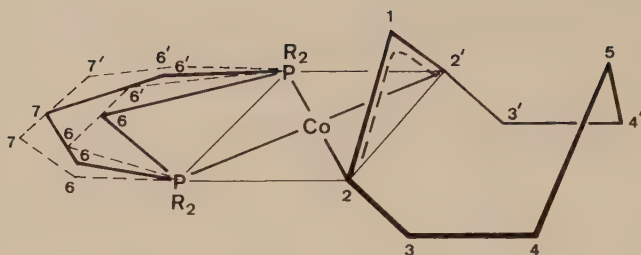


Abbildung 1: Cobalt-Koordinationsgeometrie in den Bisphosphan(η^3 -cyclooctenyl)cobalt-Komplexen.

L	1	2,2'	3,3'	4,4'	5	6/6'	7/7'	
DCPM	98.0	59.1	31.5	29.9	22.9 [★]	29.5		<u>14</u>
DCPE	99.5	60.5	33.1	29.7	24.6	24.2		<u>15</u>
DCPP	97.2	58.2	33.4	31.4	24.7	22.6	24.4	<u>16</u>
DCPB	95.3 [★]	54.2 [★]	33.3 [★]	31.5 [★]	25.5 [★]	21.6 [★]	25.5 [★]	<u>17</u>
DPr ⁺ PP	96.7 [★]	56.8 [★]	33.1 [★]	30.5 [★]	23.0 [★]	21.1 [★]	24.6 [★]	<u>19</u>

Tabelle 5: $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR-Daten der Komplexe

$\text{LCo}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{15})$ 14 - 17 und 19

<GT; d_6 -THF; 75.5 MHz; δ in ppm;

★ bei -80°C Meßtemperatur>.

weitere Daten siehe experimenteller Teil.

Die Synthese von Cobalt-Komplexen mit Co-P₂-C_n-Ringen größer 7 scheitert, d.h. 3 setzt sich mit (CH₂)_n<P(C₆H₁₁)₂>₂ <n = 5, (8); n = 6, (9)> im Molverhältnis 1 : 1 nicht um. Gleichfalls gelingt die Umsetzung von 3 mit Bis(dicyclohexylphosphino)pentan (8) oder -hexan (9) bei einer Stöchiometrie von 1 : 2 nicht, wie sie z.B. von 3 mit DPPE zu CoH(dppe)₂³⁷ bekannt ist; ebenso scheitert die CoH(dcpe)₂-Darstellung aus 3 und 2 Äquivalenten DCPE (5)¹¹. Erfolglos blieb auch die Umsetzung von C₆H₁₃CoC₆H₁₃ (3) mit Pr⁺Bu⁺P(CH₂)₃PBu⁺Pr⁺ (13) oder Cy₂PCH₂PPh₂.

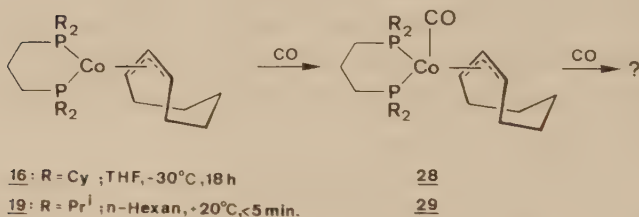
Cobaltkomplexe der Zusammensetzung C₆H₁₃CoL₂, C₆H₁₃CoL₃ oder HCoL₄ mit nichtchelatisierenden, tert. Phosphanen L wurden 1969 von M. Rossi und A. Sacco³⁸ publiziert. Sie erhielten diese je nach Art des Phosphans und des Molverhältnisses von C₆H₁₃CoC₆H₁₃ (3) zu L sowie in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

Die koordinativ ungesättigten Komplexe 14, 16 und 17 sind im Unterschied zu 15 in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Ether, THF etc. relativ schwerlöslich; sie fallen bei ihrer Darstellung in Ether, in dem die Edukte sehr gut löslich sind, nahezu quantitativ aus.

Sie können aber wie 15 auf Grund ihrer thermischen Stabilität aus +60°C <14> bzw. +80°C <16 u. 17> warmem Toluol umkristallisiert werden. Im Unterschied dazu sind die Verbindungen 18 und 19, in denen am Phosphor anstelle der Cyclohexylgruppen Isopropylgruppen gebunden sind, in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Die

Kristallisation von 19 erfolgt daher in n-Hexan bei -30°C .

Setzt man die Cyclooctenylkomplexe $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{15})$ (16) und $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{15})$ (19) mit CO um, so erhält man wie bei der Reaktion von $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{15})$ (15) mit Kohlenmonoxid, bei der sich sowohl bei $-30^{\circ}\text{C}^{11)}$ als auch bei Raumtemperatur die Monocarbonylverbindung $\text{DCPECo}(\text{CO})(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{15})$ $\langle \nu(\text{CO}): 1880 \text{ cm}^{-1} \rangle$ bildet, bei Raumtemperatur die roten, kristallinen Monocarbonylkomplexe $\text{DCPPCo}(\text{CO})(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{15})$ (28) und $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\text{CO})(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{15})$ (29) in 64- bzw. 73 %iger Ausbeute. 28 als auch 29 reagieren aber im Unterschied zu $\text{DCPECo}(\text{CO})(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{15})$ unter weiterer CO-Aufnahme zu bis dato nicht näher charakterisierten, öligen, roten Cobaltkomplexen, die sowohl endständige $\langle \nu(\text{CO}): 1876 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $1870 \text{ cm}^{-1} \rangle$ als auch verbrückende CO-Liganden $\langle \nu(\text{CO}): 1737 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $1628 \text{ cm}^{-1} \rangle$ enthalten $\langle \text{Schema 9} \rangle$.



Schema 9: Reaktion von DCPP- und $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{15})$ (16) bzw. (19) mit Kohlenmonoxid.

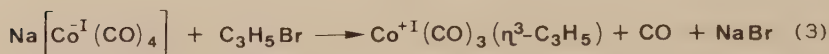
Die Monocarbonylverbindungen 28 und 29 zeigen ebenso wie das $\text{DCPECo(CO)}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})$ $\langle \nu(\text{CO}): 1880 \text{ cm}^{-1} \rangle$ im IR-Spektrum eine sehr starke Bande $\langle \underline{28}, \nu(\text{CO}): 1876 \text{ cm}^{-1}; \underline{29}, \nu(\text{CO}): 1870 \text{ cm}^{-1} \rangle$.

Das gleiche Reaktionsverhalten wie 16 und 19 gegenüber Kohlenmonoxid zeigt auch der rotviolette, ölige Bisphosphan(η^3 -cyclooctenyl)cobalt-Komplex 18, dessen roter, kristalliner Monocarbonylkompex $\text{DPr}^1\text{PECo(CO)}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})$ (42) $\langle \nu(\text{CO}): 1882 \text{ cm}^{-1} \rangle$ in 81 %iger Ausbeute hergestellt werden konnte.

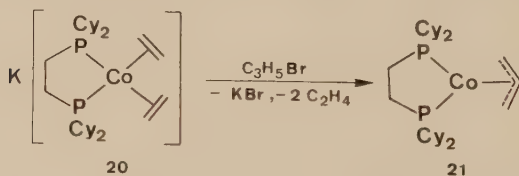
An dieser Stelle sei noch der Versuch der Umsetzung von $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{CoC}_8\text{H}_{12}$ (3) mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Bis(ditert.-butylphosphino)propan (12) erwähnt, der nicht zu dem erwarteten Bisphosphan(η^3 -cyclooctenyl)cobalt-Komplex führt. Es findet überhaupt keine Reaktion zwischen 3 und dem Bisphosphan 12 statt! Erst unter hydrierenden Bedingungen setzt sich das (η^4 -Cyclooctadien)(η^3 -cyclooctenyl)cobalt (3) mit 12 um $\langle$ siehe Kapitel 4., Seite 27 $\rangle$.

3.2. Darstellung von Bisphosphan(η^3 -allyl)cobalt-Komplexen aus Bisphosphan-Olefin-Cobaltaten(-I) und Allylhalogeniden

Der bis heute günstigste Syntheseweg zu $\langle \text{Co}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5) \rangle$ ist die als doppelte Umsetzung $\langle$ oxidative Addition $\rangle$ verlaufende Reaktion von $\text{Na}\langle \text{Co}(\text{CO})_4 \rangle$ mit einem Allylhalogenid²⁹ $\langle$ Gleichung 3 $\rangle$.

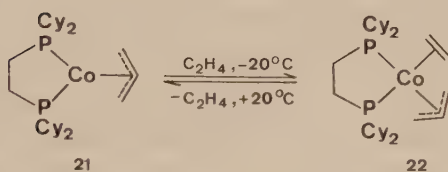


Dieser Weg wurde auch von G. Koepe beschritten. Er setzte aber anstatt $\text{Na}\langle \text{Co}(\text{CO})_4 \rangle$ das phosphanhaltige Olefin-Cobaltat $\text{K}\langle (\text{dcpe})\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \rangle^{\text{40}}$ (20) ein und erhielt durch dessen Umsetzung mit Allylbromid bei -78°C bis Raumtemperatur das Bis(dicyclohexylphosphino)ethan(η^3 -propenyl)cobalt¹¹ (21) $\langle$ Schema 10, siehe auch Einleitung, Schema 1, Seite 3 $\rangle$.



Schema 10: Darstellung von $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ (21).

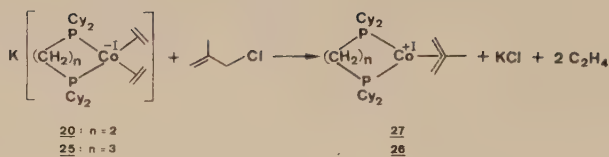
Der in 79 %iger Ausbeute isolierte dunkelblaue 16e-Komplex 21 kann bei -20°C mit Ethen in den entsprechenden gelben 18e-Komplex 22 überführt werden. Diese Reaktion ist reversibel und führt bei Raumtemperatur unter Ethen-Abgabe wieder zu dem koordinativ ungesättigten Allyl-Komplex 21 <Schema 11>.



Schema 11: Reaktion von 21 mit Ethen.

Über einen Syntheseweg zu $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ (21) ganz anderer Art wird in Kapitel 9. <siehe Schema 40, Seite 88> berichtet.

Auf die gleiche Art und Weise wie zu dem dunkelblauen 16e-Komplex $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ (21) gelangt man durch oxidative Addition von Methallylchlorid an die orange-gelben Cobalt(-I)-Verbindungen $\text{K}(\text{dcpe})\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (20) bzw. $\text{K}(\text{dcpp})\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (25) zu den dunkelblau-grünen bzw. -violetten Bisphosphan(η^3 -methallyl)cobalt-Komplexen $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)$ (27) und $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)$ (26) in 66- bzw. 62 %iger Ausbeute <Schema 12>.

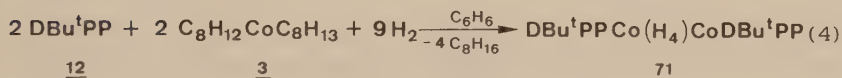


Schema 12: Darstellung der Bisphosphan-
(η^3 -methallyl)cobalt-Komplexe 26 und 27.

Die Verbindung 27 ist besser löslich als 26. Anhand ihres ^{13}C -NMR-Spektrums konnte sie als die Methallyl-Spezies identifiziert werden. Die Darstellung dieser Bisphosphan(η^3 -methallyl)cobalt-Komplexe 26 und 27 war erforderlich, da ihre nahezu identischen IR-Spektren für einen Vergleich mit dem IR-Spektrum des Produkts benötigt wurden, das bei der Reaktion von $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) mit exo-Methylen cyclopropan entsteht <siehe Kapitel 11., Schema 65, Seite 120>.

4. Synthese mehrkerniger Bisphosphanhydridocobalt-Komplexe

Wie schon in Kapitel 2.3., Seite 23 erwähnt, reagiert das Bis(ditert.-butylphosphino)propan (12) mit vier sperrigen tertiären Butylgruppen an den Phosphoratomen nicht mit $C_8H_{13}CoCOD$ (3) $\langle ^{31}P$ -NMR-kontrolliert! $\rangle$. In bis zu 82 %iger Ausbeute erhält man jedoch den zweikernigen Komplex 71, wenn $C_8H_{13}CoCOD$ (3) und $Bu^t_2P(CH_2)_3PBu^t_2$ (12) mit molekularem Wasserstoff in n-Heptan oder Benzol bei Raumtemperatur umgesetzt werden $\langle$ Gleichung 4 $\rangle$. 71 fällt dabei als dunkelroter, glänzender Festkörper aus. Die Wasserstoffaufnahme läßt sich exakt zu 4.5 H_2/Co bestimmen; die beiden Achtringe des $C_8H_{13}CoC_8H_{13}$ (3) werden gaschromatographisch quantitativ als Cyclooctan gefunden.



Die Kristallstruktur des paramagnetischen, zweikernigen Komplexes 71, der als Edukt für die Darstellung des ersten metallorganischen 15e-Cobalt(0)-Komplexes 77 diene $\langle$ siehe Kapitel 13., Schema 72, Seite 128 $\rangle$, ist in Abbildung 2 wiedergegeben.

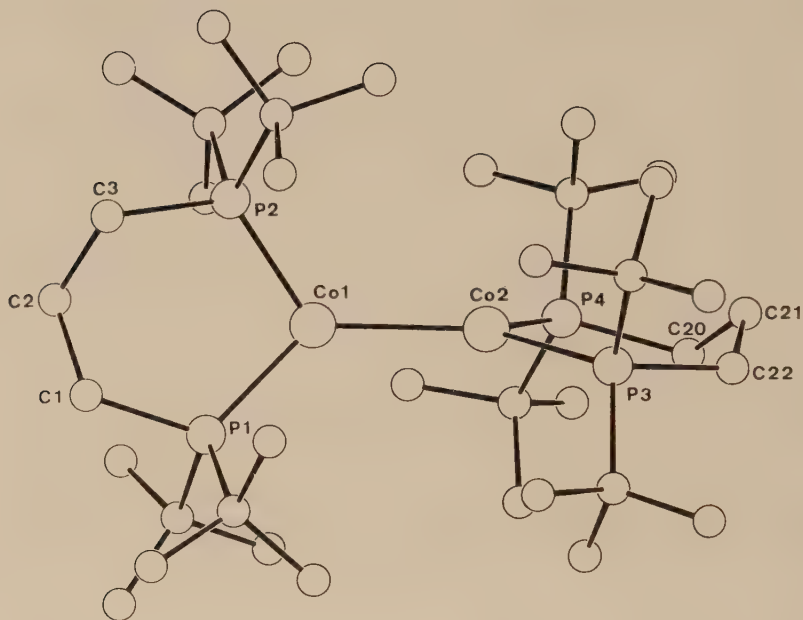
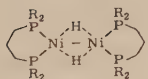
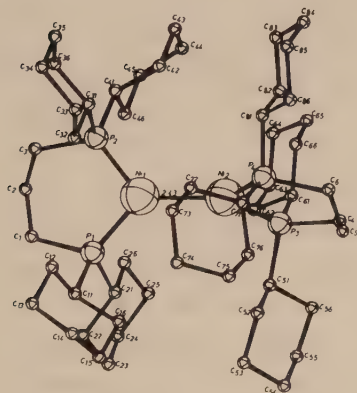


Abbildung 2: Kristallstruktur von $\langle \text{DBu}^+ \text{PPCoH}_2 \rangle_2$ (71),
Figur u.a. ohne die an Cobalt gebundenen
H-Atome, die nicht lokalisierbar waren.

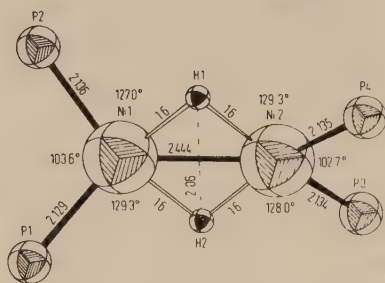
In ihrem Grundaufbau ähnelt sie stark der diamagnetischen Nickelverbindung $\langle \text{DCPPNi}(\mu\text{-H}) \rangle_2$ (72), die aus DCPPNiCl_2 und $\text{Na}\langle \text{BH}(\text{CH}_3)_3 \rangle_2$ (43, 44), aus DCPPNiCl und LiBH_4 oder aus $\text{DCPPNi}(\text{Aren})$ und molekularem Wasserstoff darstellbar ist (42, 44); jedoch war im Unterschied zu 72 (Abbildung 3)

bei 71 keine röntgenographische Lokalisierung der vier Wasserstoffatome an und zwischen den beiden Cobaltatomen möglich.



R = C₆H₁₁

a)



b)

Abbildung 3: a) Kristallstruktur von Di- μ -hydrido-bis<1,3-trimethylenbis(dicyclohexylphosphan)nickel>(Ni-Ni) (72)

b) Anordnung der Brücken-H-Atome in 72.

Die beiden Ebenen, die durch die Atome P1-Co1-P2 und P3-Co2-P4 aufgespannt werden, sind ähnlich denen der Nickelverbindung 72 $\langle 116.7^\circ \rangle^{4.3} \cdot 4.4^\circ$ um 101.6° gegeneinander verdreht; ebenso liegt der Co1-Co2-Bindungsabstand in 71

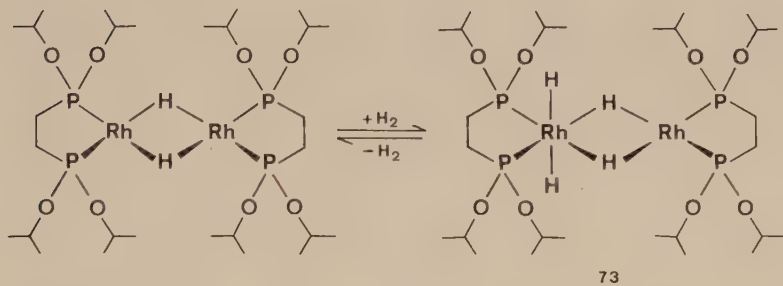
mit $2.451 \text{ \AA}$ in der gleichen Größenordnung wie der Ni1-Ni2-Abstand in 72 ($2.444 \text{ \AA}$). Die Kristallstruktur von 71 zeigt zwei kurze Co-P-Bindungsabstände, Co1-P1 ($2.194 \text{ \AA}$), Co1-P2 ($2.173 \text{ \AA}$) und zwei lange Bindungsabstände, Co2-P3 ($2.285 \text{ \AA}$) und Co2-P4 ($2.264 \text{ \AA}$), während sich bei 72 nur ein einziger Ni-P-Bindungsabstand mit $2.129 \text{ \AA}$ von den restlichen, nahezu gleichen Ni-P-Bindungsabständen ($2.134 \text{ \AA}$ bis $2.136 \text{ \AA}$) <siehe Abbildung 3 b> relativ wenig unterscheidet.

Im Unterschied zum dimeren Hydrido-Nickel-Komplex 72, welcher keine IR-Absorptionsbanden im Bereich von $2300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ zeigt^{41), 44)}, weist das Spektrum von 71 in KBr mehrere Banden im Metall-Hydrid-Valenzschwingungsbereich oberhalb 1500 cm^{-1} auf: 1922 (w-m) , 1854 (w-m) , 1652 (m-s) und $1550 \text{ cm}^{-1} \text{ (w-m)}$.

Während die Banden bei 1900 cm^{-1} zweifelsfrei auf terminale Co-H-Bindungen zurückzuführen sind, deuten die Banden um 1600 cm^{-1} möglicherweise auf zusätzlich vorliegende, überbrückende Wasserstoffatome hin. In der Literatur werden Valenzschwingungen von M-H-M-Struktureinheiten im Spektralbereich von $1700 - 700 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet^{45), 46)}.

1983 berichtete M.D. Fryzuk⁴⁷⁾ über den thermisch labilen zweikernigen Rhodiumkomplex 73 <Schema 13>, dessen Strukturbestimmung auf einer Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung beruht. Leider existiert von diesem Chelatphosphan-Hydrido-Komplex 73 kein IR-Spektrum, das einen Vergleich mit dem dimeren Hydrido-Cobalt-Komplex 71

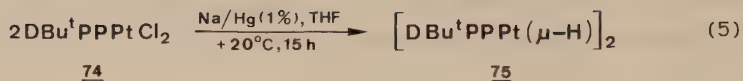
zulassen würde. In 73 sind wie in 71 vier an zwei Übergangsmetalle gebundene, sowohl terminale als auch verbrückende Wasserstoffatome vorhanden.



Schema 13: Synthese von 73.

Es existiert also bis dato keine befriedigende Interpretation der Anzahl und relativ hohen Intensität der vier Valenzschwingungsbanden. Eine ebenfalls durchgeführte Raman-spektroskopische Untersuchung an 71 führte mangels Streuung auch zu keinem Ergebnis.

Ein weiterer zweikerniger Komplex mit vier raumerfüllenden tert.-Butylgruppen an den Phosphoratomen des Chelatliganden ist der Platinkomplex $\langle \text{DBu}^+ \text{PPPt}(\mu\text{-H}) \rangle_2$ (75), dessen Darstellung nach Gleichung 5 gelingt.



Ausgehend von der Pt(II)-Verbindung 74 erhielt S. Otsuka et al.^{4a)} den roten, dimeren Komplex 75, dessen Kristallstruktur in Abbildung 4 gezeigt ist, durch Natrium-Amalgam-Reduktion in 35 %iger Ausbeute.

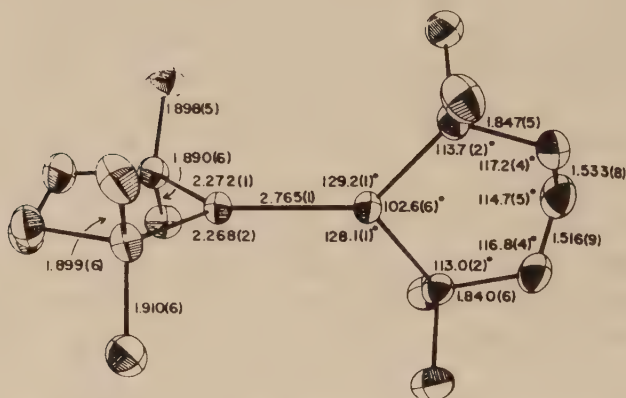
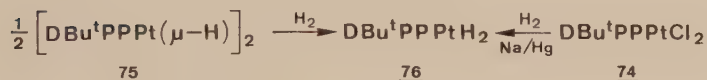


Abbildung 4: Kristallstruktur von $[\text{DBu}^t \text{PPPt}(\mu\text{-H})]_2$ (75).

Die Umsetzung von 74 mit Na/K-Legierung anstatt mit Amalgam als Reduktionsmittel führte in Benzol bei Raumtemperatur nicht zu der diamagnetischen Verbindung 75, sondern unter Freisetzung des Chelatliganden 12 zu metallischem Platin. Ungeklärt bleibt allerdings die Frage, ob es sich bei Verbindung 75 um einen dem $\langle \text{DCPPNi}(\mu\text{-H}) \rangle_2$ (72) analogen Hydrido-Komplex mit verbrückenden Wasserstoffatomen handelt oder nicht. 75 liefert zwar bei der Reaktion mit Chloroform in Toluol bei +50°C unter Rückbildung von 74 die zu erwartende Menge an Methylenchlorid, zeigt jedoch weder im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Bereich von $\delta = +4$ bis -25 ppm ein Signal noch im IR-Spektrum Banden im Bereich von $2300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$. Die farblose monomere Verbindung 76 wurde entweder aus 75 durch Einleiten von molekularem Wasserstoff oder aus 74, Na/Hg und H_2 in 80 %iger Ausbeute erhalten⁽⁴⁶⁾ <Schema 14>. Die verbrauchte Wasserstoffmenge wurde bei ersterem Verfahren nicht gemessen, so daß nicht genau zu entscheiden ist, ob 75 verbrückende H-Atome enthält oder nicht.

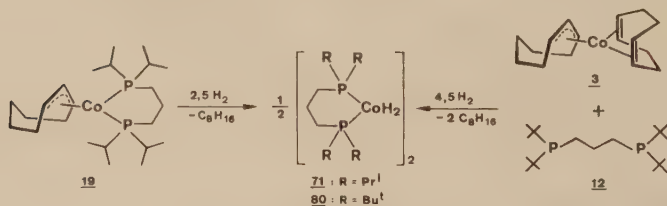


Schema 14: Darstellung von $\text{DBu}^t\text{PPPtH}_2$ (76).

Der dihedrale Winkel der P-Pt-P-Ebenen beträgt bei 75 172° <siehe Abbildung 4>. Dieser Winkel unterscheidet sich damit

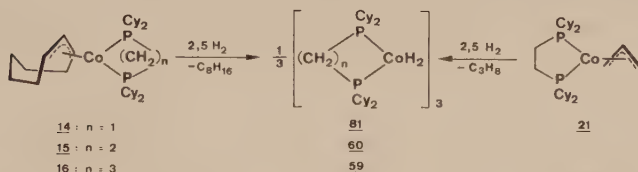
deutlich von den beobachteten Winkeln in den beiden Hydrido-Nickel- und Platin-Komplexen 72 und $\langle \text{Pt}(\mu\text{-H})(\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)(\text{PCy}_3)_2 \rangle_2^{49}$, die bei 116° und 111° liegen. Dieser nahe bei 180° liegende Winkel deutet nach S. Otsuka et al.⁴⁹ eher auf das Nichtvorhandensein von verbrückenden H-Atomen hin.

Der Hydrido-Cobalt-Komplex 80, der bei der Umsetzung des 16e-Bis(diisopropylphosphino)propan(η^3 -cyclooctenyl)cobalt-Komplexes (19) mit 2.5 Äquivalenten Wasserstoff in THF bei Raumtemperatur und Normaldruck in 84 %iger Ausbeute entsteht <Schema 15>, liefert ein sehr ähnliches IR-Spektrum wie der röntgenographisch vermessene, dimere Hydridokomplex 71 <vgl. Seite 30>. Es existieren ebenfalls vier Banden im Metall-Hydrid-Valenzschwingungsbereich, und zwar bei 1977-, 1941-, 1753- und 1550 cm^{-1} mit denen von 71 vergleichbaren Intensitäten. Das legt in Verbindung mit dem Massenspektrum von 80, das einen Peak bei $m/z = 672$ ($= \text{M}^+ - \text{H}_2$) zeigt, den Schluß nahe, daß es sich bei dem Isopropylkomplex 80 ebenfalls um eine dimere Verbindung des Typs 71 handelt.



Schema 15: Darstellung der dimeren Bisphosphanhydridocobalt-Komplexe 71 und 80.

Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung weist den dunkelblauen Hydrido-Cobalt-Komplex 60¹³⁾, der nach Schema 16 u.a. analog aus dem blauvioletten Bisphosphan(η^3 -cyclooctenyl)cobalt-Komplex 15 durch Umsetzung mit 2,5 Äquivalenten Wasserstoff bei Normaldruck unter Freisetzung des Achtringliganden als Cyclooctan gebildet wird, als Mehrkernkomplex <trimer> aus¹³⁾, 14)



Schema 16: Darstellung der trinuklearen Bisphosphanhydridocobalt-Komplexe 59, 60 und 81.

Auf die gleiche Art und Weise lassen sich in bis zu 85 %iger Ausbeute auch die Hydridokomplexe 59 $\langle \nu(\text{Co-H}): 1921 \text{ cm}^{-1} \rangle$ und 81 $\langle \nu(\text{Co-H}): 1936 \text{ cm}^{-1}, 1876 \text{ cm}^{-1} \rangle$ darstellen <Schema 16>, deren IR-Spektren eine gute Übereinstimmung mit dem des dreikernigen 60 $\langle \nu(\text{Co-H}): 1878 \text{ cm}^{-1} \rangle$ zeigen. 59 und 81 sind allerdings wiederum schwerlöslich und entziehen sich damit einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung.

Die Cyclohexylgruppen enthaltenden dunkelblauen Hydrido-Cobalt-Komplexe 59, 60 und dunkelbraunes 81 liegen also im Unterschied zu den dimeren Isopropyl- und tert.-Butyl-Verbindungen 80 und 71 als Dreikernkomplexe vor.

5. Hydrocobaltierung von Arenen

Setzt man die Bisphosphan(η^3 -cyclooctenyl)cobalt-Komplexe 14, 15, 16, 18 und 19 anstatt in THF in Benzol <bzw. 19 in Benzol/n-Hexan> mit Wasserstoff bei Raumtemperatur <bzw. 19 bei -78°C > und Normaldruck um, so erhält man keine dimeren bzw. trimeren Bisphosphan-Hydrido-Cobaltkomplexe <siehe Kapitel 4.>, sondern in bis zu 94 %iger Ausbeute einkernige Bisphosphan-Cobaltkomplexe mit η^3 -Cyclohexadienylliganden <Schema 17>.

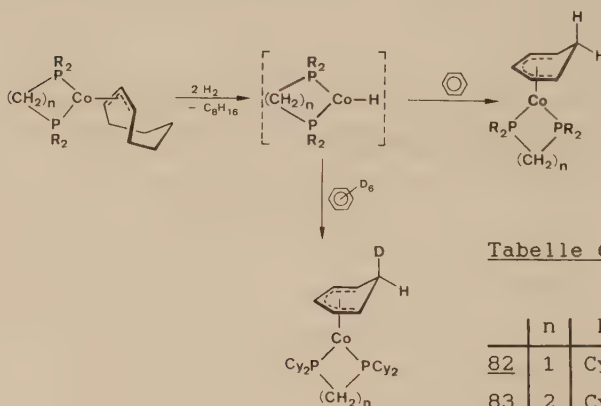


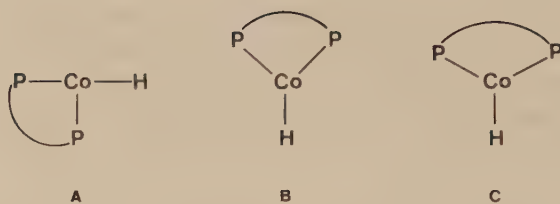
Tabelle 6:

	n	R	$\nu(\text{C-H}_{\text{ext}})$
<u>82</u>	1	Cy	2755 cm^{-1}
<u>83</u>	2	Cy	2735 cm^{-1}
<u>84</u>	2	Pr ⁱ	2760 cm^{-1}
<u>85</u>	3	Cy	2762 cm^{-1}
<u>86</u>	3	Pr ⁱ	2755 cm^{-1}

Schema 17: Hydrocobaltierung von Benzol mit Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten.

Bei dieser Hydrocobaltierung des Benzols oder anderer Arene <siehe dazu auch Schema 20, Seite 46> kommt es zu einer cis-Addition der Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten an die Aromaten, d.h. die Anbindung des vom Cobalt eingebrachten Wasserstoffatoms erfolgt in endo-Stellung.

Über die Struktur einer 14e-Bisphosphanhydridocobalt-Einheit <siehe Schema 17> läßt sich nur durch einen Vergleich bislang etwas aussagen: MO-Berechnungen von S. Komiya, T.A. Albright, R. Hoffmann und J.K. Kochi²⁵⁰⁾ für die ebenfalls 14e-Spezies Trimethylgold zeigen, daß das $(CH_3)_3Au$ entweder eine T- oder Y-Struktur besitzen sollte. Die drei Methylgruppen gruppieren sich also nicht sternförmig <Winkel 120° , vgl. Abbildung C in Schema 18> um das zentrale Goldatom. In Analogie ist also denkbar, daß sich die beiden Phosphoratome des Chelatliganden und das Hydridwasserstoffatom der koordinativ stark ungesättigten Bisphosphanhydridocobalt-Einheit ebenfalls so um das Cobalt anordnen, so daß daraus entweder eine T- <Abbildung A> oder Y-Struktur <Abbildung B> resultiert <Schema 18>. Zu einem ähnlichen Ergebnis kam auch M.D. Fryzuk²⁷⁾ bei der Diskussion des Aufbaus von 14e-Chelatphosphanhydridorhodium-Einheiten.



Schema 18: Zur Struktur von 14e-P₂CoH-Einheiten.

Die in Schema 17 aufgeführten Verbindungen 82, 83, 84, 85 und 86 zeigen im IR-Spektrum jeweils eine starke C-H-Valenzschwingungsbande im Bereich von 2762 cm⁻¹ bis 2735 cm⁻¹ <siehe Tabelle 6, Schema 17>. Derartige intensive C-H-Valenzschwingungsbanden im Bereich um 2700 cm⁻¹ sind für Übergangsmetallkomplexe mit η⁵-Cyclohexadienylliganden charakteristisch <ν(C-H_{exo})^{23,24,25,26}>. Wird Deuterobenzol analog 82 <92, Schema 20, Seite 46> bzw. 83^{1,2,13,14} hydrocobaltiert, so entstehen Komplexe, in deren IR-Spektren diese exo-C-H-Valenzschwingungsbande im Bereich um 2700 cm⁻¹ fehlt. Stattdessen tritt eine typische Valenzschwingungsbande bei 2015 cm⁻¹ bzw. 2010 cm⁻¹ <ν(C-D_{exo})> im IR-Spektrum auf.

Große Unterschiede in den Komplextierungsshifts Δ zeigt der Vergleich der ³¹P(1H)-NMR-Daten von 82 mit denen von 83^{1,2,25,26}. Der Unterschied in der Signallage des in dem roten 18e-Cyclohexadienylkomplex 82 gebundenen Phosphorliganden 4 <δ_A = 32.5 ppm, δ_B = -4.3 ppm, Mittelwert

$\delta_F = 14.1$ ppm; $J(P_A, P_B) = 101.2$ Hz; -90°C ; d_8 -THF; 32.4 MHz> beträgt gegenüber der des freien Chelatphosphans 4 $\langle \delta_F = -11.6$ ppm; GT; d_8 -THF; 32.4 MHz> nur 25.7 ppm, während die Differenz der Daten zwischen dem freien Liganden 5 $\langle \delta_F = +0.9$ ppm; GT; d_8 -THF; 32.4 MHz> und dem in 83 komplexierten 5 $\langle \delta_A = 109.0$ ppm, $\delta_B = 89.4$ ppm, Mittelwert $\delta_F = 99.2$ ppm; $J(P_A, P_B) = 23.1$ Hz; -100°C ; d_8 -THF; 32.4 MHz> immerhin 98.3 ppm beträgt.

Auf derartige Unterschiede in den Komplextierungsshifts Δ wurde bereits bei den blauen, quadratisch planaren 16e-Bisphosphan(η^3 -cyclooctenyl)cobalt-Komplexen

DCPMCo(η^3 -C₈H₁₅) (14), DCPECo(η^3 -C₈H₁₅) (15) und

DPr¹PPCo(η^3 -C₈H₁₅) (19) hingewiesen <siehe Tabelle 3,

Seite 17>. Die größten Tieffeld-Komplextierungsshifts treten offenbar stets bei denjenigen Komplexen auf, bei denen das Cobaltatom sowie die beiden Phosphor- und die Brückenmethylenkohlenstoffatome des Chelatliganden einen Fünfring $\langle \text{CoP}_2\text{C}_2 \rangle$ bilden.

Das $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ -NMR-Signal eines der beiden im Cyclohexadienylkomplex 82 gebundenen Phosphoratome liegt bei $\delta_B = -4.3$ ppm, d.h. nur wenig tieffeldverschoben im Vergleich zum Phosphorsignal des freien Bisphosphans DCPM (4) $\langle \delta_F = -11.6$ ppm, siehe Tabelle 1, Seite 13>. Der Grund für diesen Befund könnte darin zu suchen sein, daß dieses Phosphoratom P_B nur schwach an das zentrale Cobalt gebunden ist, daß also zwei unterschiedlich lange Co-P-Bindungsabstände vorhanden sein sollten. Dies konnte jedoch durch die Röntgen-Strukturanalyse von 82 <Abbildung 5> nicht bestätigt werden.

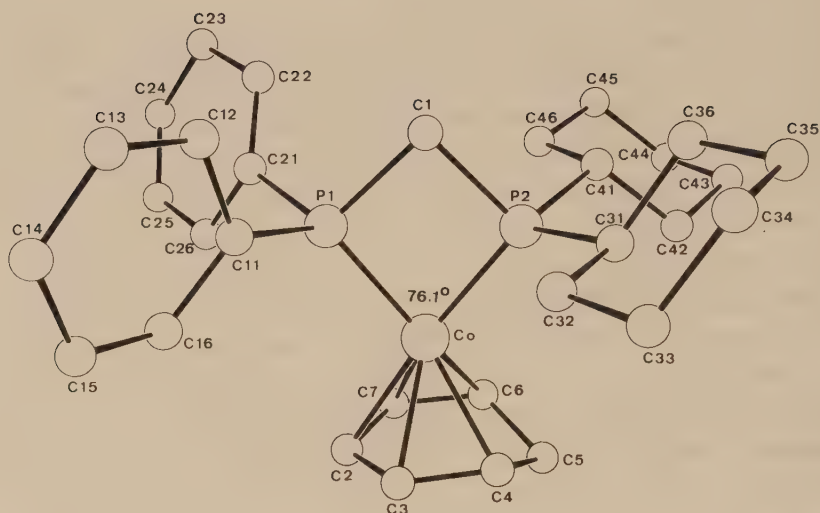


Abbildung 5: Kristallstruktur von Cyclohexadienyl-
 <P,P'-methylenbis(dicyclohexylphosphan) >-
 cobalt (82).

Die Abstände zwischen Cobalt und den P-Atomen liegen mit 2.168(1) Å <Co-P1> bzw. 2.116(1) Å <Co-P2> in der gleichen Größenordnung wie die beiden Co-P-Bindungsabstände <Co-P1: 2.155(1) Å, Co-P2: 2.127(1) Å> im ebenfalls roten 18e-Komplex 83 <Abbildung 6>. Der Aufbau der (η^5 -C₆H₅)Co-Einheit im DCPM- 82 <Abbildung 5> und DCPE-Komplex 83 <Abbildung 6> zeigt Ähnlichkeiten mit den (η^5 -C₆H₅)M-Einheiten in anderen strukturell aufgeklärten Cyclohexadienylübergangsmetall-Verbindungen⁸²⁻⁸⁴. Die in

einer Ebene liegenden fünf C-Atome C2, C3, C4, C6 und C7 sind an das Cobalt gebunden. Der Winkel zwischen dieser Ebene und der Ebene C4, C5, C6 beträgt bei 82 37.8° , in 83 beträgt der entsprechende Winkel $\langle C1, C2, C3, C5, C6$ -Ebene $\wedge$ Ebene C3, C4, C5 $\rangle$ 41.0° .

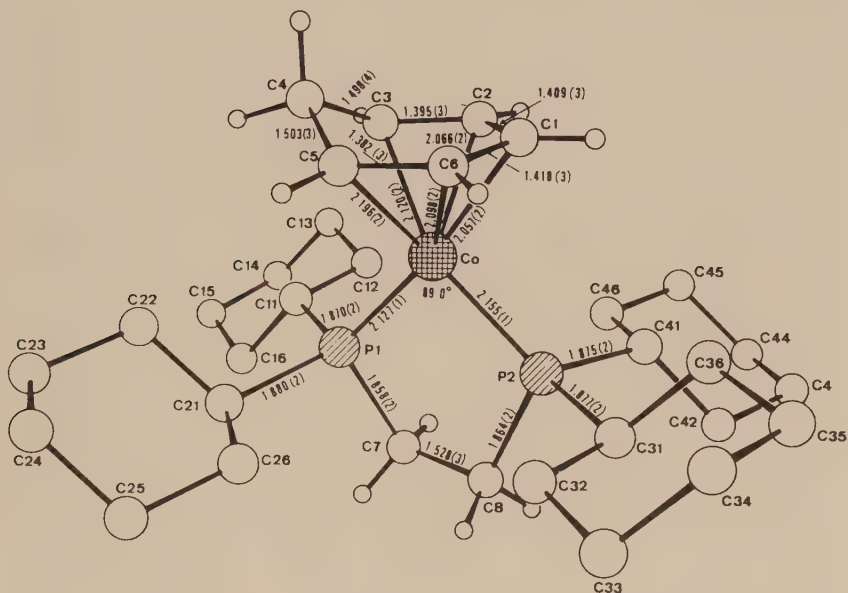
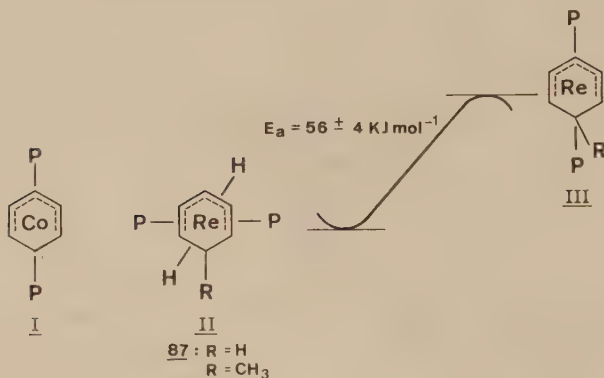


Abbildung 6: Kristallstruktur von Cyclohexadienyl-
 $\langle P,P'$ -ethylenbis(dicyclohexylphosphan) $\rangle$ -
 cobalt (83).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 82 zeigt, wie schon auf Seite 38/39 erwähnt, bei -90°C ein AB-System. Das bedeutet,

daß die beiden Phosphoratome des Chelatliganden 4 wie in Abbildung I angeordnet sein müssen. Diese Konformation unterscheidet sich von der durch D. Bowdry, P. Boydell und M. Ephritikhine^[87] 1986 u.a. für das $(Ph_3P)_2(\eta^5-C_6H_7)ReH_2$ (87) $\langle R = H \rangle$ beobachteten Anordnung II <Schema 19>.



Schema 19: Konformationen von Cyclohexadienyl-bisphosphanübergangsmetallkomplexen.

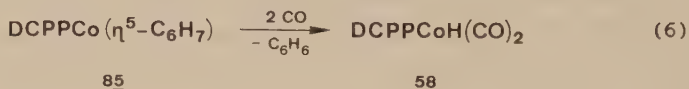
Die Konformation III, die I entspricht, hat nach Messungen der Koaleszenztemperatur an den Hydridwasserstoffatomen $\langle T_c = 36 \pm 1^\circ C; R = H \rangle$ eine um $56 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ höhere Energie $\langle E_a \rangle$ als Konformation II.

AB-Systeme wurden auch bei dem roten, analogen 18e-Komplex $DCPECo(\eta^5-C_6H_7)$ (83) und den drei Stellungsisomeren von

DCPECo(η^5 -C₆H₅Me) (88) in den $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ -NMR-Spektren bei -100°C beobachtet^{11), 11)}. Die P_AP_B-Kopplungskonstanten J betragen bei diesen 23.1 Hz bzw. 20.0-, 22.3- und 23.8 Hz, während bei der Verbindung DCPMCo(η^5 -C₆H₇) (82) J(P_A, P_B) mit 101.2 Hz wesentlich größer ist. Diese Erhöhung kann u.a. auf die kleineren Bindungswinkel im CoP₂C-Vierring gegenüber dem CoP₂C₂-Fünfring bei 83 bzw. 88 zurückgeführt werden; der P1-Co-P2-Winkel z.B. beträgt bei 82 76.1° <siehe Abbildung 5, Seite 40> gegenüber 89.0° bei 83 <siehe Abbildung 6, Seite 41>. Die $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR-spektroskopischen Daten des DCPM-Komplexes 82 ähneln sehr stark denen der DCPE-Verbindung 83^{11), 11)}. Die Signale der Kohlenstoffatome des η^5 -Cyclohexadienylliganden <Bezifferung der C-Atome siehe Kristallstruktur von DCPMCo(η^5 -C₆H₇) (82), Abbildung 5, Seite 40> erscheinen bei δ = 76.7 ppm <C2>, 89.1 ppm <C3, C7>, 42.6 ppm <C4, C6> und δ = 30.9 ppm <C5> <+40°C; d₆-THF; 75.5 MHz> mit den entsprechenden Intensitäten und Multiplizitäten, während das Signal des zwischen den beiden Phosphoratomen gebundenen Brückenmethylenkohlenstoffatoms C1 von den Signalen der Cyclohexylkohlenstoffatome überlagert wird <weitere spektroskopische Daten siehe experimenteller Teil, Seite 205>.

Verbindung 85 fällt bei der in Schema 17, Seite 36 skizzierten Reaktion als rotes, schwer schüttbares Pulver an, das auf Grund seiner Schwerlöslichkeit NMR-spektroskopischen Untersuchungen unzugänglich ist. Sie zeigt im IR-Spektrum die typische exo-C-H-Valenzschwingungsbande bei 2762 cm⁻¹ und ergibt bei der Umsetzung

mit CO einen schon vom $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (83) her bekannten analogen Hydridodicarbonylkomplex 58 <Gleichung 6>.



Der aus 85 unter Benzolabspaltung in 72 %iger Ausbeute entstehende gelb-beigefarbene 18e-Komplex 58 zeigt im IR-Spektrum, ähnlich wie DCPECoH(CO)_2 (89), zwei intensive Carbonyl-Banden bei 1959- und 1894 cm^{-1} . Die Co-H-Valenzschwingungsbande erscheint als Schulter bei 1866 cm^{-1} .

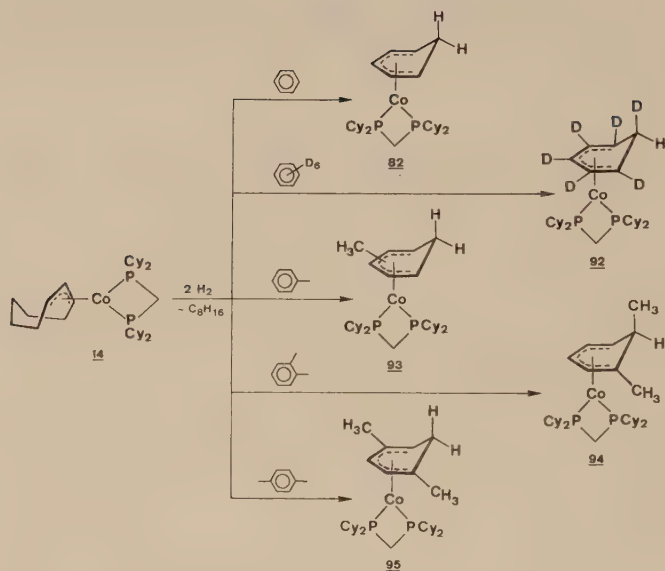
Von den in Schema 17 auf Seite 36 genannten η^5 -Cyclohexadienylverbindungen ist nur der grobkristallin anfallende Komplex $\text{DPr}^1\text{PECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (84) massenspektrometrisch vermeßbar. Sein M^+ -Peak ist bei $m/z = 400$ zu erkennen, während alle anderen roten 18e-Komplexe 83 - 86 Zersetzungserscheinungen zeigen. Dies gilt insbesondere für den thermisch äußerst labilen Komplex $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (86), dessen Darstellung aus dem blauvioletten $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_{13})$ (19) mit Wasserstoff bei -78°C in einem Benzol/n-Hexan-Lösungsmittelgemisch erfolgt, und der sehr leicht unter Benzolverlust in den zweikernigen Komplex 99 übergeht <siehe Kapitel 6., Seite 47>.

Die Cobaltverbindung 86, deren IR-Spektrum bei -50°C <KBr> vermessen wurde ($\nu(\text{C-H}_{\text{exo}})$: 2755 cm^{-1}), eignet sich ebenso

wie nicht umkristallisierbares 85 als Katalysatorvorstufe für die Hydrierung von Aromaten oder Olefinen <siehe Kapitel 14., Seite 132>.

Für die Umsetzung von $\text{DCPMCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_{13})$ (14) mit zwei Äquivalenten Wasserstoff und Toluol kann analog zur Reaktion von $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_{13})$ (15) mit H_2 in Toluol die Bildung von drei Stellungsisomeren^{(11), (13), (14)} angenommen werden. Das so gewonnene "Produkt" zeigt im IR-Spektrum die typische $\text{exo-C-H-Valenzschwingungsbande}^{(12), (13), (14)}$ bei 2710 cm^{-1} . Diese fehlt bei dem roten 18e-Komplex 94, der bei der cis-Addition von DCPMCoH-Einheiten an o-Xylol entsteht. Der Strukturvorschlag für den 1,2-disubstituierten $\eta^5\text{-Cyclohexadienylkomplex}$, der auf Elementaranalyse, IR- und $^{31}\text{P}(^1\text{H})\text{-NMR-spektroskopischen}$ Daten $\langle \delta_{\text{A}} = 26.5\text{ ppm}, \delta_{\text{B}} = -2.7\text{ ppm}; J(\text{P}_{\text{A}}, \text{P}_{\text{B}}) = 101.0\text{ Hz}; -80^\circ\text{C}; \text{d}_8\text{-THF}; 32.4\text{ MHz}; \text{vgl. Daten von } \underline{82}, \text{ Seite } 38\text{f.} \rangle$ basiert, ist in Schema 20 mit 94 wiedergegeben. Eine der beiden Methylgruppen befindet sich also in exo-Stellung , wie dies z.B. auch bei der unlängst von D. Baudry et al.⁽¹⁵⁾ publizierten Rhenium-Verbindung $\langle \text{R} = \text{CH}_3; \text{siehe Seite } 42 \rangle$ der Fall ist.

Im Unterschied zu 94 zeigt die zu $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)$ (96) $\langle \nu(\text{C-H}_{\text{exo}}): 2730\text{ cm}^{-1} \rangle^{(11)}$ analoge und unter Hydrocobaltierung mit 76 %iger Ausbeute entstehende 1,4-Dimethyl- $\eta^5\text{-cyclohexadienyl-Cobaltverbindung}$ 95 eine $\text{exo-C-H-Valenzschwingungsbande}$ im IR-Spektrum bei 2732 cm^{-1} .

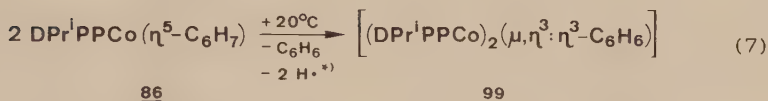


Schema 20: Hydrocobaltierung von Benzol und Alkylbenzolen mit DCPMCoH-Einheiten.

Setzt man den Cyclooctenylkomplex $\text{DCPMCo}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_{15})$ (14) in Mesitylen, d.h. einem gegenüber den Xylenen um eine Methylgruppe reicheren Aromaten, mit molekularem Wasserstoff um, so gelangt man zu dem neuartigen Hydrido-Cobalt-Komplex 91 mit η^6 -gebundenem Arenliganden <siehe Kapitel 7.2., Schema 35, Seite 74>, während die entsprechende Umsetzung in Durol zu dem schon aus Kapitel 4., Seite 35 bekannten trimeren Dihydridokomplex 81 führt.

6. Zweikernige Übergangsmetallkomplexe mit Arenbrücken

In Kapitel 5. auf Seite 44 wurde bereits erwähnt, daß der nur bei tiefen Temperaturen beständige, rote η^5 -Cyclohexadienylkomplex $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (86) sehr leicht bei Raumtemperatur unter Verlust von einem Benzolmolekül und zwei Wasserstoffatomen pro zwei 86 in den schwerlöslichen, zweikernigen Komplex $\langle (\text{DPr}^1\text{PPCo})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-C}_6\text{H}_6) \rangle$ (99) übergeht <Gleichung 7>.



Der dunkelrote Komplex 99 konnte mit bis zu 67 %iger Ausbeute isoliert werden. Seine Kristallstruktur ist wahrscheinlich dem röntgenographisch vermessenen, strukturverwandten Cobaltkomplex 100^{13, 13*, 14} sehr ähnlich. Abbildung 7 zeigt die Kristallstruktur¹³ von 100, in dem anstelle von Benzol p-Xylol die Brücke bildet.

*' Über den Verbleib des Wasserstoffs kann bislang nichts ausgesagt werden.

Das IR-Spektrum von 99 zeigt eine sehr große Übereinstimmung mit dem von 100. Die Umsetzung von 99 mit Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur liefert quantitativ ein Benzolmolekül pro zwei Cobaltatome. Neben dem gaschromatographisch nachweisbaren Benzol erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels ein sehr zähes rotes Öl, das nicht genauer charakterisiert werden konnte.

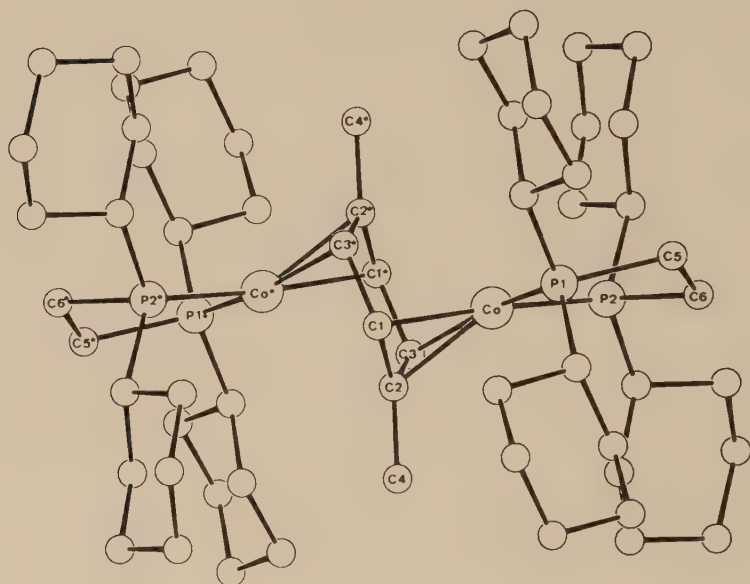
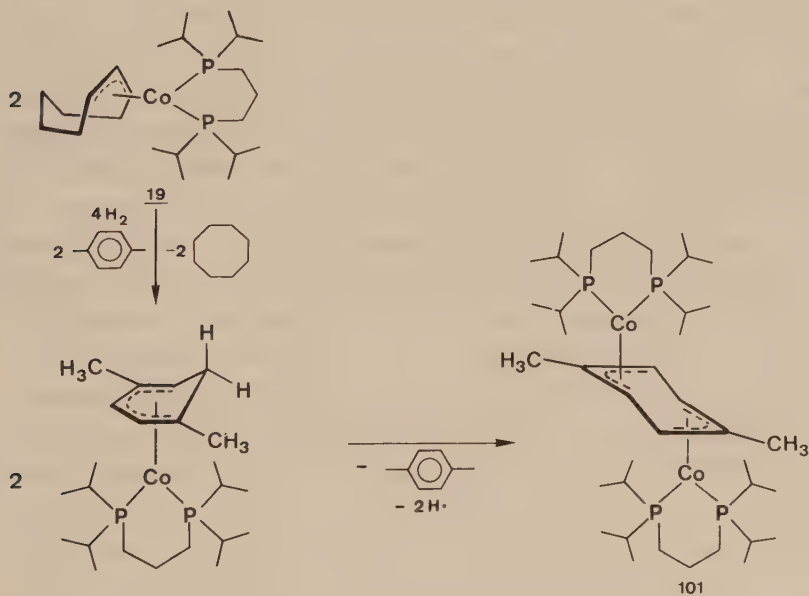


Abbildung 7: Molekülstruktur von

$\langle (\text{DCPECo})_2(\mu, \eta^3: \eta^3\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2) \rangle$ (100)
im Kristall.

In 76 %iger Ausbeute isoliert man die dunkelrote Verbindung $\langle \text{DPr}^i \text{PPCo} \rangle_2 (\mu, \eta^3: \eta^3 - \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2) \rangle$ (101) <Schema 21>. Ihre Kristallstruktur sollte der von 100 <Abbildung 7> entsprechen, bei der lediglich der Chelatligand DCPE (5) durch $\text{DPr}^i \text{PP}$ (11) ausgetauscht worden ist.

Die Reaktion nach Schema 21 <Zweikernkomplexbildung> verläuft deutlich schneller als die Zweikernkomplexbildung nach Gleichung 7. Bei der Bildung von 101 entstehen wie bei 100 zwei Methallyl-Einheiten anstatt der Allyleinheiten wie bei 99.

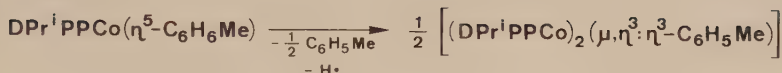
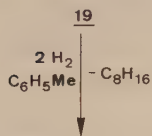


Schema 21: Synthese des zweikernigen Komplexes 101.

Wie in Abbildung 7 gezeigt, werden im zentrosymmetrischen 100 zwei Cobaltatome am π -System des p-Xylols anteilig. Der Brückenligand zeigt dabei eine Abweichung von der Planarität in Richtung der Sesselform des Cyclohexans; der Winkel zwischen den Ebenen C1,C2,C3 und C1,C3*,C1*,C3 beträgt in 100 157.4°.

Im Vergleich zu 96, das sich in reinem p-Xylol gelöst bei Raumtemperatur nicht verändert¹¹⁾, sind also die roten 18e-Komplexe 86 und $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)$, bei denen die Phosphor- und Brückenmethylenkohlenstoffatome des Chelatliganden DPr^1PP (11) mit dem zentralen Cobaltatom einen flexibleren Sechsring $\langle\text{CoP}_2\text{C}_3\rangle$ bilden, thermisch wesentlich labiler und gehen damit leichter in die zweikernigen Komplexe 99 und 101 über. Die Reaktion von $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)$ (19) mit molekularem Wasserstoff in Toluol führt zu dem bis dato nicht vollständig charakterisierten hydrocobaltierten Toluol*, das für die Darstellung der Verbindung 68 als Zwischenprodukt eingesetzt werden kann (siehe Kapitel 8., Schema 36, Seite 77). Dieses hydrocobaltierte Toluol* bildet schneller als 86, aber langsamer als das mit der DPr^1PPCoH -Einheit hydrocobaltierte p-Xylol einen zweikernigen Komplex <Schema 22>, dessen IR-Spektrum dem von 99, 100 und 101 ähnelt.

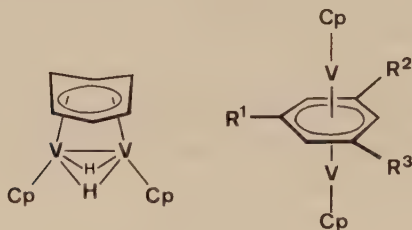
*' Das IR-Spektrum zeigt keine "exo-C-H-Bande" im Bereich um 2745 cm^{-1} , d.h. die Methylgruppe muß sich in der 6-exo-Position befinden, vgl. Komplex 94, Schema 20, Seite 46.



Schema 22: Zur Synthese des zweikernigen Komplexes
 $\langle (\text{DPr}^i \text{PPCo})_2 (\mu, \eta^3: \eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}) \rangle$.

Isolierbares 99, von dem ein analoger Komplex $\langle (\text{DCPECo})_2 (\mu, \eta^3: \eta^3\text{-C}_6\text{H}_6) \rangle$ nicht existiert, ist das erste Beispiel für die Aufteilung des aromatischen π -Systems des Benzols in zwei π -Allyl-Systeme, an die Metallatome gebunden werden. Eine solche Zweiteilung eines aromatischen 6π -Elektronensystems wird auch für die Übergangszustände der in Lösung strukturdynamischen Eisenkomplexe $(\text{CpFe})_2\text{C}_6\text{R}_6$ $\langle \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5 \rangle$ angenommen⁴¹. Allerdings befinden sich in diesen Zweikernkomplexen die Eisenatome auf einer Seite eines Sechsringliganden $\langle \text{synfacial} \rangle$, während in den erwähnten zweikernigen Cobalt-Arenkomplexen beide Seiten des Brückenliganden von je einem Metallatom besetzt sind $\langle \text{antifacial} \rangle$.

In diesen obengenannten zweikernigen Komplexen liegen unterschiedlich lange C-C-Bindungsabstände im Brückenliganden vor, während die η^6 -Arenliganden bei den in Abbildung 8 genannten Vanadiumverbindungen 102 bis 106 sechs gleiche oder annähernd gleiche C-C-Bindungslängen aufweisen¹⁴⁾, ¹⁵⁾ ¹⁶⁾.



102

103 : R₁ = R₂ = R₃ = H

104 : R₁ = R₂ = H, R₃ = CH₃

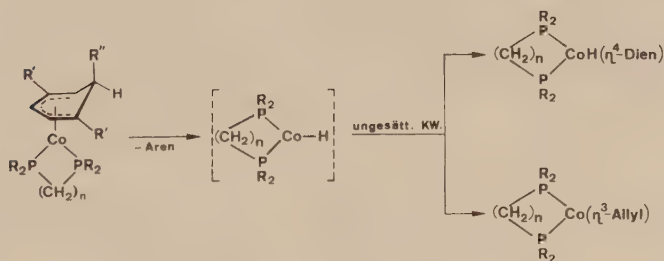
105 : R₁ = R₂ = H, R₃ = C₃H₇

106 : R₁ = R₂ = R₃ = CH₃

Abbildung 8: Zweikernige Vanadiumverbindungen mit Arenbrücken.

7. Reaktionen von Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten mit Arenen und Olefinen, die unter Erhalt der Cobalt-Wasserstoff-Bindung verlaufen

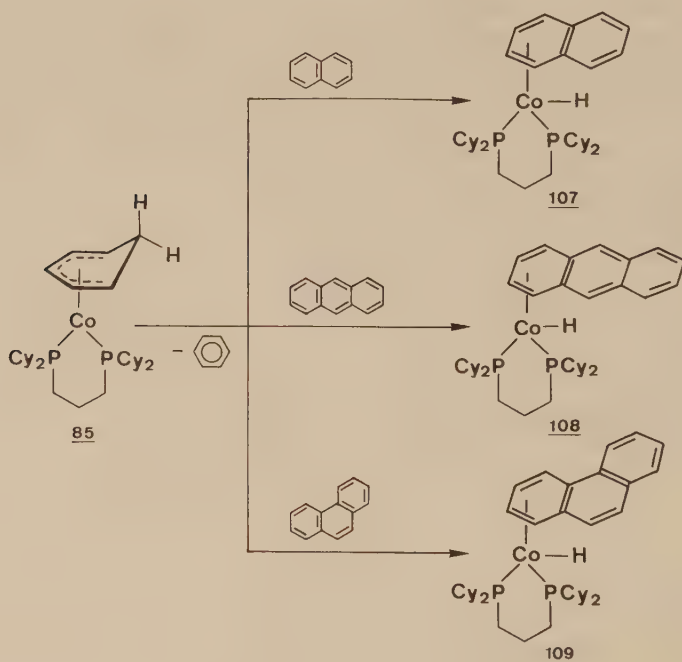
Während alle in Kapitel 5. beschriebenen Reaktionen dadurch gekennzeichnet sind, daß es im Zuge der Arenhydrocobaltierung zum Bruch der Cobalt-Wasserstoff-Bindung kommt, sollen im folgenden Umsetzungen behandelt werden, bei denen Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten aus hydrocobaltierten Aromaten mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen unter Erhalt der Co-H-Bindung reagieren <Schema 23>. Bei diesen Kohlenwasserstoffen handelt es sich um kondensierte Arene sowie bestimmte cyclische Diene.



Schema 23: Zur Reaktion von hydrocobaltierten Aromaten mit kondensierten Arenen oder cyclischen Dienen.

7.1. Reaktionen mit kondensierten Arenen

Der rote 18e- η^5 -Cyclohexadienylkomplex $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) ist ebenso wie der durch Hydrocobaltierung von p-Xylol erhältliche 18e-Komplex $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2)$ (96)^{11), 13), 14)} <siehe Schema 2, Seite 5> recht labil und ergibt z.B. bei

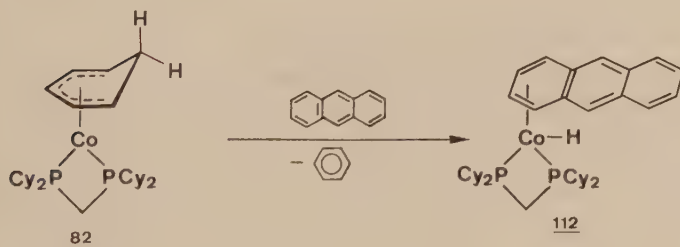


Schema 24: Hydrocobaltiertes Benzol 85 als Quelle für koordinativ ungesättigte DCPPCoH -Einheiten.

der Reaktion mit Naphthalin, Anthracen oder Phenanthren in THF bei Raumtemperatur unter "Retro"-Hydrocobaltierung des Benzols die gelben, schwerlöslichen Bis(dicyclohexylphosphino)propan(η^4 -Aren)hydridocobalt-Komplexe 107, 108 und 109 <Schema 24>, deren sehr viel löslichere DCPE-Analoga mit Naphthalin bzw. Anthracen als Vierelektronenligand 110 und 111^{13), 14)} ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch bereits vermessen waren¹³⁾.

Die aus +80°C heißem Toluol umkristallisierbaren und in 45 bis 71 %iger Ausbeute anfallenden Komplexe 107 bis 109 zeigen die für einen an ein Übergangsmetall terminal gebundenen Wasserstoff typische Valenzschwingungsbande $\langle \nu(\text{Co-H}) \rangle$ bei 1879 cm^{-1} <107>, 1882 cm^{-1} <108> und 1865 cm^{-1} <109>.

Die DCPM-Verbindung 112 $\langle \nu(\text{Co-H}) : 1870\text{ cm}^{-1} \rangle$ bildet sich nur langsam aus $\text{DCPMCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (82) und Anthracen <Schema 25>; eine dem DCPM-Komplex 109 <Schema 24> analoge Phenanthren-Verbindung mit dem Chelatliganden DCPM (5) konnte nicht isoliert werden. Unter Zersetzung von 82 erhält man u.a. das freie Bisphosphan 4.



Schema 25: Reaktion von 82 mit Anthracen.

Rotes $\text{DCPMCoH}(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_9) \text{ (112)}$ fällt in bis zu 90 % d.Th. an und zeigt wie $\text{DCPPCoH}(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_9) \text{ (108)}$ $\langle M^+ = 674 \rangle$ im Massenspektrum seinen Molekülpeak bei $m/z = 646$, während bei 107 und 109 nur deren Zersetzungsprodukte zu erkennen sind.

Die $\text{DCPECoH}(\text{Naphthalin})$ - und $\text{DCPECoH}(\text{Anthracen})$ -Komplexe 110 und 111 zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -80°C jeweils ein AB-System $\langle \text{110: } \delta_{\text{A}} = 88.7 \text{ ppm}, \delta_{\text{B}} = 73.4 \text{ ppm}; J(\text{P}_{\text{A}}, \text{P}_{\text{B}}) = 46.1 \text{ Hz}; d_{\text{B}}\text{-THF}; 32.4 \text{ MHz} / \text{111: } \delta_{\text{A}} = 87.4 \text{ ppm}, \delta_{\text{B}} = 78.6 \text{ ppm}; J(\text{P}_{\text{A}}, \text{P}_{\text{B}}) = 40.9 \text{ Hz}; d_{\text{B}}\text{-THF}; 32.4 \text{ MHz} \rangle$.

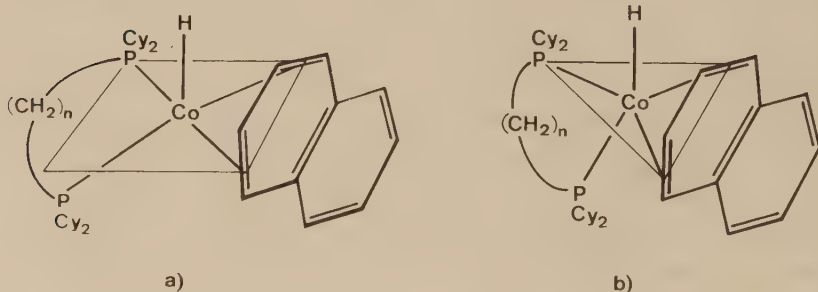


Abbildung 9: Cobalt-Koordinationsgeometrie der Verbindungen 110 und 111
a) verzerrt quadratisch pyramidal
b) trigonal bipyramidal.

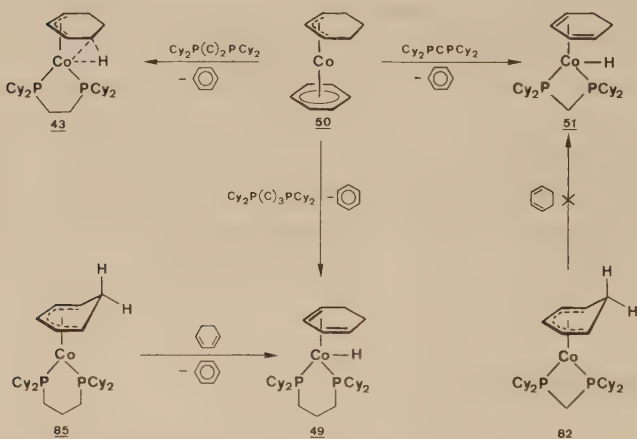
Es muß also, wie in Abbildung 9 a) bzw. 9 b) gezeigt, eine verzerrt quadratisch pyramidale oder trigonal bipyramidale Cobalt-Koordinationsgeometrie vorliegen.

Die die Chelatliganden DCPM (4), DCPE (5) und DCPD (6) enthaltenden 18e-Komplexe 107 bis 112 sind damit neben dem röntgenographisch untersuchten $\text{CpCo(Anthracen)}^{64, 65}$, $(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})\text{Co}(\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)(\text{PMe}_3)_2^{66}$ und den Tantalverbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{TaX}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ $\langle \text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I} \rangle^{67}$ sowie den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersuchten Anthracen-Komplexen $(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})\text{Fe}(\text{CO})_3^{68, 69}$ und $\text{K}(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})\text{RuH}(\text{PPh}_3)_2^{70}$ weitere Beispiele für Übergangsmetallkomplexe, in denen ein mehrkerniger Aromat nicht wie in $(\eta^6\text{-C}_{14}\text{H}_{10})\text{Cr}(\text{CO})_3^{71}$ oder $(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})\text{Co}(\text{PMe}_3)_3^{66}$ und $(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})\text{Ni}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2^{72, 74}$ η^6 - oder η^2 -fixiert ist, sondern η^4 -gebunden als Vierelektronenligand fungiert.

7.2. Reaktionen mit Dienen

Zwei in Schema 26 gezeigte Reaktionswege führen in bis zu 93 %iger Ausbeute zu dem gelben Bis(dicyclohexylphosphino)propan(η^4 -1,3-cyclohexadien)hydrido-Cobaltkomplex 49, dessen Co-H-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum bei 1875 cm^{-1} liegt. Ein dritter zu 49 führender Weg wird in Kapitel 9., Seite 103 vorgestellt.

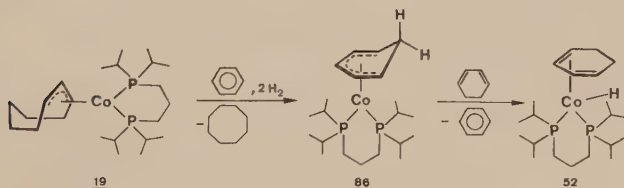
Ausgehend von $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) erhält man den gegenüber 85 um zwei Wasserstoffatome reicheren Hydrido-Komplex 49 durch Zugabe von 1,3-Cyclohexadien oder durch Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8) \rightleftharpoons$ (50) mit dem chelatisierenden Bisphosphan DCP (6). Der letztere Syntheseweg eröffnet auch die Darstellungsmöglichkeit von gelbem $\text{DCPMC}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)$ (51) $\langle \nu(\text{Co-H}): 1819 \text{ cm}^{-1}, 1786 \text{ cm}^{-1} \rangle$, das aus 82 und 1,3-Cyclohexadien nicht zu erhalten ist.



Schema 26: Darstellung von Bisphosphan(η^4 -1,3-cyclohexadien)hydrido-Cobaltkomplexen sowie $\text{DCPECo}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7)$ (43) $\langle \text{C} = \text{CH}_2 \rangle$.

Die beide Komplexe 49 und 51 unterscheiden sich in ihrer Struktur insofern von $\text{DCPECo}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7)$ (43) <darstellbar aus $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96) und 1,3- oder 1,4-Cyclohexadien^{11), 13), 14)} oder aus $(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ (50) und DCPE (5)²⁴⁾>, als es sich bei 49 und 51 um Hydridocobalt-Verbindungen handelt und nicht wie bei 43 um einen Cobaltkomplex mit agostischem Wasserstoff⁷²⁵⁾ <siehe Abbildung 16, Seite 85>.

Die 49 analoge Bis(diisopropyl)-Verbindung 52 läßt sich mit 78 %iger Ausbeute aus Cyclohexadien und hochreaktivem 86 herstellen, das seinerseits durch Umsetzung von 19 und Wasserstoff in reinem Benzol erhältlich ist <Eintopfreaktion, siehe experimenteller Teil, Seite 226> <Schema 27>.

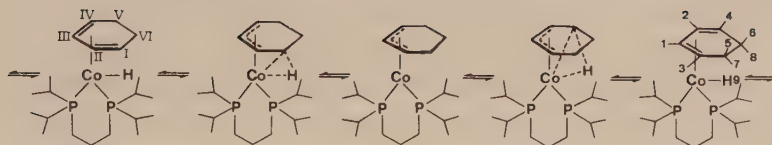


Schema 27: Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PPCoH}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)$ (52) ausgehend von $\text{DPr}^i\text{PPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7)$ (19).

Das IR-Spektrum weist 52 $\langle \nu(\text{Co-H}): 1869 \text{ cm}^{-1} \rangle$ im kristallinen Zustand wiederum als Hydridocobalt-Komplex aus. In Lösung zeigt 52 nach Aussage der NMR-Spektren ein strukturdynamisches Verhalten <Schema 28>. Bei -110°C beobachtet man im $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ -NMR-Spektrum ein AB-System <verzerrte Koordinationsgeometrie im Grundzustand, vgl. Abbildung 9, Seite 56> mit den beiden Signalen bei $\delta = 55.3$ und 62.5 ppm (d_{ab} -THF; 32.4 MHz), während bei -50°C nur noch ein einziges Signal bei $\delta = 58.4 \text{ ppm}$ auftritt.

Das $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR-Spektrum zeigt bei -105°C (d_{ab} -THF; 75.5 MHz) sechs Signale für die Kohlenstoffatome CI bis CVI $\langle \delta = 52.3 \text{ ppm}$, d, CI/CIV; $\delta = 47.7 \text{ ppm}$, d, CIV/CI; $\delta = 84.9 \text{ ppm}$, d, CII/CIII; $\delta = 76.3 \text{ ppm}$, d, CIII/CII; $\delta = 27.2 \text{ ppm}$, t, CV/CVI; $\delta = 20.6 \text{ ppm}$, t, CVI/CV> mit den erwarteten Multiplizitäten sowie $^1\text{J}(\text{C,H})$ -Kopplungskonstanten von $129 \pm 2 \text{ Hz}$ bis $167 \pm 2 \text{ Hz}$. Bei $+40^\circ\text{C}$ jedoch erscheint nur noch ein breites Austauschsignal für die sechs Ringkohlenstoffatome bei $\delta = 50.6 \text{ ppm}$, und zwar ein Dublett mit einer $^1\text{J}(\text{C,H})$ -Kopplungskonstanten von $130 \pm 3 \text{ Hz}$.

Diese Beobachtungen sowie der Befund, daß im $^1\text{H}(^{31}\text{P})$ -NMR-Spektrum bei -100°C (d_{ab} -THF; 400.1 MHz) für die neun verschiedenen Wasserstoffatome an zuordenbaren Signalen fünf erscheinen $\langle \delta = 4.86 \text{ ppm}$, H1; $\delta = 4.77 \text{ ppm}$, H2; $\delta = 2.72 \text{ ppm}$, H3; $\delta = 2.27 \text{ ppm}$, H6; und $\delta = -17.91 \text{ ppm}$, H9>, während bei $+27^\circ\text{C}$ anstelle dieser Signale nur noch zwei Resonanzen $\langle \delta = 2.83 \text{ ppm}$, H1 - H6; $\delta = -3.79 \text{ ppm}$, H7, H8 und H9> zu erkennen sind, bilden die Grundlage für die in Schema 28 wiedergegebene Äquilibrierung der sechs Ringkohlenstoffatome I bis VI bzw. der sechs Protonen 1 bis 6 und der drei Wasserstoffatome 7, 8 und 9.

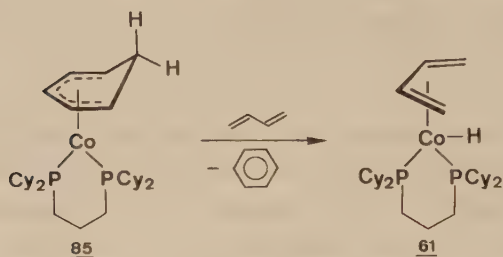


Schema 28: Äquilibrierung der sechs Ringkohlenstoffatome (I - VI) und der beiden Protonengruppen (1 - 6 bzw. 7 - 9) im $\text{DPr}^+ \text{PPCoH}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)$ (52).

Ein solches unter H-Addition und H-Abstraktion verlaufendes dynamisches Verhalten ist auch bei dem 1979 von J. Müller, H. Menig und P.V. Rinze⁷⁶⁾ publizierten $\eta^4\text{-1,3-Cyclohexadien-Hydrido-Komplex}$ des Iridiums zu beobachten. Die Autoren registrierten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei -70°C das "Hydrid"-Signal des $\text{CODIrH}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)$ bei $\delta = -11.43 \text{ ppm} \langle \text{d}_8\text{-THF} \rangle$, das sich beim Aufwärmen der Probe verbreiterte, um bei -30°C im Untergrund zu verschwinden. Bei $+57^\circ\text{C}$ lag schließlich das für einen schnellen Austausch charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit zwei neuen Signalen bei $\delta = 3.05 \text{ ppm} \langle 6\text{H} \rangle$ und $-2.60 \text{ ppm} \langle 3\text{H} \rangle$ vor $\langle \text{Äquilibrierung der olefinischen- und der exo-Methylen- bzw. des Hydridwasserstoffs und der endo-Methylenprotonen} \rangle$.

Wurde die Meßtemperatur weiter erhöht, so traten ebenso wie bei $\text{DPr}^1\text{PPCoH}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6)$ (52) Zersetzungserscheinungen auf.

Die Darstellung des in der Bisphosphan-Cobalt-Reihe einfachsten Dien-Hydrido-Komplexes, des $\text{DCPPCoH}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)$ (61) $\langle M^* = 550 \rangle$, gelingt durch Umsetzung von $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) mit Butadien in THF im Temperaturbereich von -78°C bis $+20^\circ\text{C}$ mit 74 %iger Ausbeute (Schema 29).

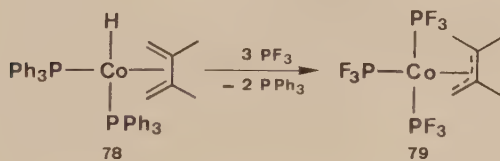


Schema 29: Darstellung von $\text{DCPPCoH}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)$ (61).

Es erfolgt keine Einschlebung des Butadiens in die Metallwasserstoff-Bindung $\langle \nu(\text{Co-H}): 1912\text{ cm}^{-1} \rangle$, wie sie für andere Verbindungen u.a. in Abhängigkeit von der Ligandengröße und des Substitutionsgrades des Butadiens beschrieben wird^{77, 78, 79}.

1952 wurde in einem US-Patent^[10] erstmals die Darstellung einer metallorganischen Verbindung mit einem π -Allyl-Liganden beschrieben. Die Synthese erfolgte unter CO-Abspaltung aus dem von W. Hieber bekannten $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und 1,3-Butadien. Sie führt zu den beiden durch ^1H -NMR-Untersuchungen^[11] belegten syn- und anti-Isomeren des $\langle \text{Co}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Me}) \rangle$ im Verhältnis von ca. 6 : 4 und nicht zu der zuvor postulierten unsymmetrischen Methallyl-Verbindung $\langle \text{Crotylverbindung} \rangle$ ^[12].

Bei dem von P.V. Rinze^[79] 1974 untersuchten thermisch stabilen 78 $\langle \nu(\text{Co-H}) : 1862 \text{ cm}^{-1} \rangle$ findet die Einschlebung des 2,3-Dimethylbutadiens in die Cobalt-Wasserstoff-Bindung erst dann statt, wenn die sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphanliganden durch die kleineren Trifluorophosphanliganden ausgetauscht werden. Reaktionsprodukt ist in über 90 %iger Ausbeute die orangefarbene Verbindung 79 $\langle \text{Schema 30} \rangle$, deren ^{19}F -NMR-Spektrum ein $(\text{AX})_3$ -Spektrum zeigt^[79].



Schema 30: Reaktion von 78 mit 3 Äquivalenten PF_3 .

Der erste in seiner Struktur durch Kristallstruktur-Analyse aufgeklärte Butadien-Hydrido-Übergangsmetallkomplex ist die Iridiumverbindung $\langle \text{IrH}(\text{PPr}^i)_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6) \rangle$ (62) <Abbildung 10>, über die 1975 M. Cesari et al.^[93] berichteten. Ein weiterer Komplex vom gleichen Verbindungstyp ist das 1976 publizierte $\langle \text{RuH}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6) \rangle \langle \text{PF}_6 \rangle^{\oplus 4}$.

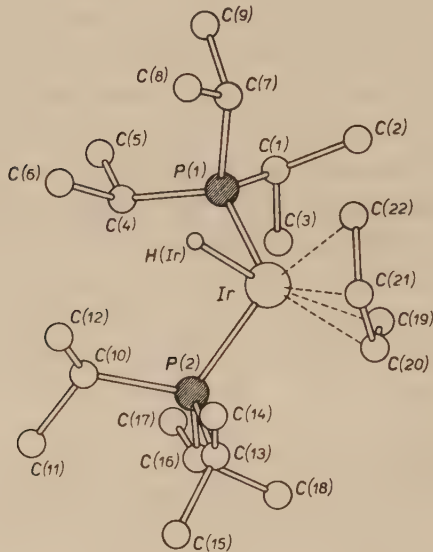


Abbildung 10: Struktur von $\langle \text{IrH}(\text{PPr}^i)_2(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6) \rangle$ (62) im Kristall.

In beiden Komplexen liegt das η^4 -gebundene Butadien in der s-cis-Form^[35] vor. Dies ist die unter den fünf möglichen die am häufigsten anzutreffende Art der Anbindung von Butadien an Metallatome^{[36], [37]}.

Leider ist der feinkristalline, braune 18e-Komplex $\text{DCPPCoH}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)$ (61) wie alle anderen DCP-Verbindungen schwerlöslich. Eine Strukturaufklärung war daher durch NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht möglich.

Die Synthese eines $\text{DCPECoH}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)$ -Komplexes aus $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96) und Butadien im Überschuß schlug fehl. Anstatt des Butadienhydridocobaltkomplexes, der auf Grund der Erfahrungen mit DCPE-Komplexen erheblich besser löslich sein sollte als die entsprechende DCP-Verbindung 61, konnte nur ein Gemisch von Paraffinen <Polymerisationsprodukte des Butadiens> isoliert werden.

Die Reaktion von gut löslichem $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)_3$ (19) mit zwei Äquivalenten Wasserstoff in Benzol führt bei anschließender Umsetzung mit Butadien zu einem rotgelben Öl, dessen IR-Spektrum im Bereich der Co-H-Valenzschwingung bandenfrei ist.

Die $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR-Daten sprechen dafür, daß es sich bei dem Öl um ein Gemisch von Cobaltverbindungen handelt. Eindeutig nachweisbare Strukturelemente sind η^3 -Crotyl und η^4 -Butadien. Nimmt man einmal an, daß die Strukturelemente zu einer Verbindung gehören, dann ergibt sich für diese Verbindung unter Berücksichtigung der 18e-Edelgas-Regel der Strukturvorschlag 64 <Abbildung 11>.

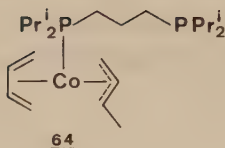
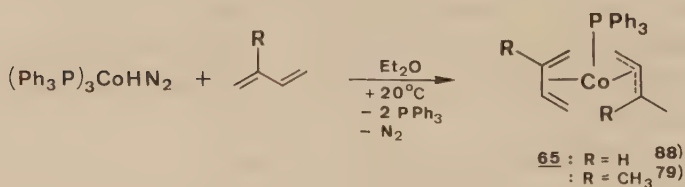


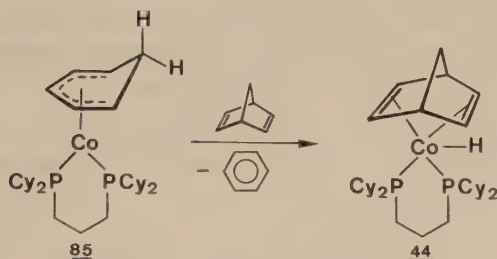
Abbildung 11: Strukturvorschlag für eines der Reaktionsprodukte 64, das bei der Umsetzung von 19 mit 1,3-Butadien entsteht.

Der Strukturvorschlag 64 entspricht der Struktur des kristallinen, diamagnetischen Komplexes $\langle \text{Ph}_3\text{PCo}(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_7) \rangle$ (65). Orangerotes 65 läßt sich aus $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoHN}_2$ und 1,3-Butadien in Diethylether bei Raumtemperatur und Normaldruck darstellen <Schema 31>.



Schema 31: Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoHN}_2$ mit Butadien bzw. Isopren.

Die Umsetzung des gegenüber Norbornen noch gespannteren 2,5-Norbornadien^{72b} mit $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)$ (85) zeigt nicht den in Schema 62 <Kapitel 11., Seite 115> skizzierten, eine Cobalt-induzierte C-C-Einfachbindungsspaltung beinhaltenden Reaktionsverlauf, sondern führt zum gelben η^4 -Dien-Hydrido-Komplex 44 ($M^+ = 588$) in 82 %iger Ausbeute <Schema 32>.



Schema 32: Darstellung von 44.

Es sind eine ganze Reihe von Komplexen mit dem η^4 -Dien-Chelatliganden Bicyclo<2.2.1>hepta-2,5-dien bekannt. Diese sind aber im Unterschied zu 44 in der überwiegenden Mehrzahl Carbonylverbindungen, z.B. die Tri- bzw. Tetracarbonyl-Komplexe des Eisens^{29,30}, Chroms^{31,32}, Molybdäns^{33,34} und Wolframs^{35,36} oder auch Halogenid-Komplexe, z.B. die des Palladiums^{37,38}, Platins³⁹, Rhodiums⁴⁰ und Rutheniums⁴¹. Des weiteren kennt man Mehrkernkomplexe⁴² oder kationische Verbindungen⁴³. Sie alle aber besitzen keinen terminal an das Übergangsmetall gebundenen Wasserstoff.

Das IR-Spektrum von 44 zeigt die Co-H-Valenzschwingungsbande bei 1934 cm^{-1} und keine Bande für eine nicht komplexierte Doppelbindung bei ca. 1560 cm^{-1} , d.h. beide Doppelbindungen sind an das Metall gebunden.

Im Unterschied zu der in Schema 32 gezeigten Reaktion, bei der eine monomere Norbornadien-Verbindung 44 entsteht, bildet sich bei der Umsetzung von tnt-CDT-Ni(0) mit Bicyclo<2.2.1>hepta-2,5-dien ein schwerlösliches Produkt, das sich aus einem polymeren Netzwerk aufbaut⁷⁷⁾. In diesem wirkt das Bicycloheptadien nicht als chelatisierendes Diolefin, sondern über beide Doppelbindungen als Brückenligand. Die Nickelatome sind dabei "normal", d.h. exo an die Bicyclo<2.2.1>hepta-2,5-diene gebunden <Abbildung 12>.

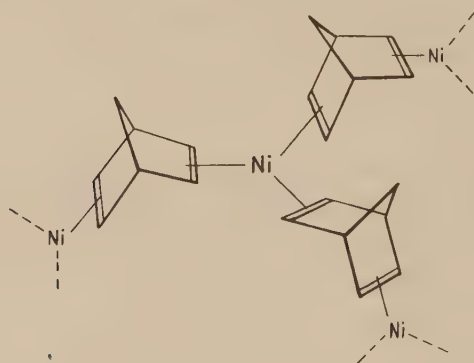
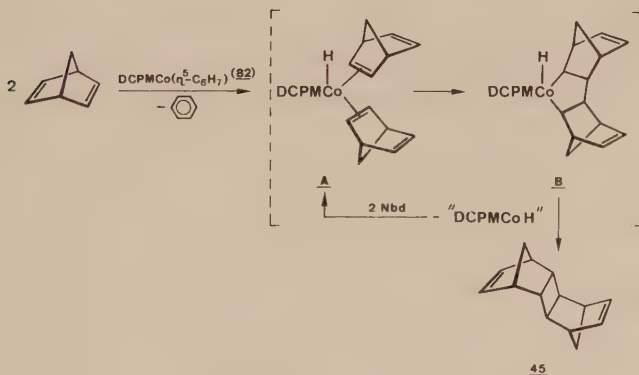


Abbildung 12: Polymeres Netzwerk, das bei der Reaktion von tnt-CDT-Ni(0) mit Bicyclo<2.2.1>hepta-2,5-dien entsteht.

Nach Reaktion von $\text{DCPMCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (82) mit Norbornadien ließ sich keine dem gelben Komplex 44 analoge Bisphosphan(η^4 -dien)hydridocobalt-Verbindung isolieren. Stattdessen konnten u.a. Dimere des Bicyclo<2.2.1>hepta-2,5-diens nachgewiesen werden. Der vorgeschlagene Reaktionsweg zur ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisierten pentacyclischen endo-trans-endo-Verbindung 45 ist in Schema 33 aufgezeigt. Neben dem nadelartig kristallisierenden Pentacyclus 45, der im Hochvakuum bei $+220^\circ\text{C}$ destillierbar ist, entstehen auch die exo-trans-exo und exo-trans-endo-Isomeren von 45 <GC !>.



Schema 33: Katalytische Dimerisation von Bicycloheptadien mit $\text{DCPMCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (82) als Katalysator.

Die katalytische $\langle 2\pi+2\pi \rangle$ -Cycloaddition ist außerordentlich exotherm; die Temperatur der Reaktionsmischung beträgt, bei Raumtemperatur beginnend, nach ca. 1h 20min. $+60^{\circ}\text{C}$, um dann sprunghaft auf ca. $+190^{\circ}\text{C}$ anzusteigen.

Es gibt eine ganze Reihe von Untersuchungen über die Metall-katalysierte Cyclodimerisation des winkelgespannten Norbornadiens^{78) - 103)}.

Eine mit dem metallacyclischen Komplex B <siehe Schema 33> vergleichbare Nickel-Verbindung 46 <Abbildung 13> konnte als dunkelgrüner, bis zu ca. $+90^{\circ}\text{C}$ stabiler Komplex isoliert werden¹⁰³⁾.

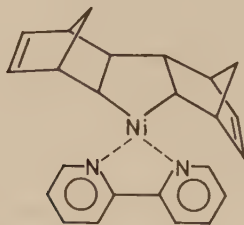
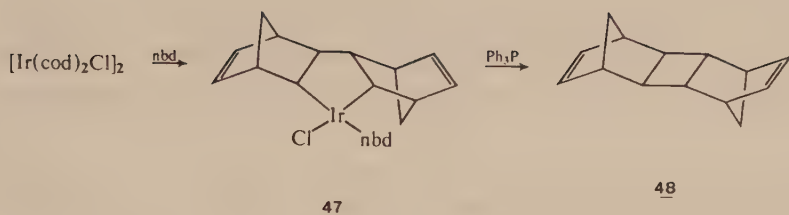


Abbildung 13: $\langle (\text{bpy})(\text{nbd})_2\text{Ni} \rangle$ (46).

Ebenfalls isolierbar ist der schwerlösliche Iridium-Komplex 47, der zwei über zwei C-Atome miteinander verknüpfte C_7H_8 -Einheiten sowie ein π -gebundenes Norbornadien enthält, und dessen Reaktion mit Triphenylphosphan im Überschuß ausschließlich zu dem exo-trans-exo-Dimeren 48 führt⁷⁸⁾ <Schema 34>.



Schema 34: Iridium-induzierte stereospezifische Dimerisation von Bicyclo<2.2.1>hepta-2,5-dien.

Die Umsetzung von $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96) mit Bicyclo<2.2.1>-hepta-2,5-dien ergibt ebenfalls - allerdings in einer erheblich weniger heftigen Reaktion als die von $\text{DCPMCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (82) mit Norbornadien - die nach den Woodward-Hoffmann-Regeln^{1,4)} "thermisch verbotenen" $\langle 2\pi+2\pi \rangle$ -Cycloadditionsprodukte. Die Dimeren, Trimeren, Tetrameren und wenig Pentameren konnten u.a. anhand ihrer Massenspektren nachgewiesen werden.

Aus dem roten, labilen 18e-Komplex 85 läßt sich durch Umsetzung mit Tricyclohexylphosphan in THF bei Raumtemperatur der blaue 16e-Hydridocobaltkomplex 90 herstellen <Gleichung 8>, dessen Co-H-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum bei 1785 cm^{-1} liegt.



Diese Reaktion, die ebenfalls unter "Retro"-Hydrocobaltierung des Benzols erfolgt, führt allerdings im Unterschied zu der analogen mit 26 - 51 %iger Ausbeute verlaufenden Darstellung von DCPECoHPCy₃ (63) $\langle \nu(\text{Co-H}): 1763 \text{ cm}^{-1} \rangle^{11), 13), 14)}$ (siehe Schema 2, Seite 5) zu einer niedrigen Produktausbeute an 90 von nur 7 % d.Th. .

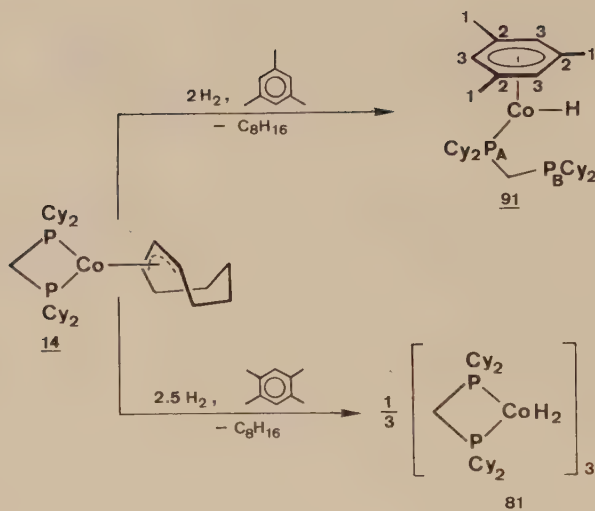
Bei den bis hierhin in den Kapiteln 7.1. und 7.2. genannten Synthesen handelt es sich bis auf die durch Abbildung 11 <Seite 66> erläuterte Reaktion um solche, bei denen sowohl die CoP₂C₆-Ringe erhalten als auch die Wasserstoffatome am Cobalt gebunden bleiben, d.h. es entstehen durch "Retro"-Hydrocobaltierung aus den labilen 18e-Chelatphosphancyclohexadienylkomplexen DCPMCo($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$) (82), DCPECo($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7\text{Me}_2$) (96), DCPPCo($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$) (85) und DPr¹PPCo($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7$) (86) gelbe 18e-Chelatphosphandienhydrido- bzw. dunkelblaue 16e-Chelatphosphantricyclohexylphosphanhydrido-Cobaltkomplexe.

Eine Reaktion, bei der es zum Bruch einer Co-P-Bindung kommt, soll nunmehr beschrieben werden. Die Cobalt-Wasserstoff-Bindung der reagierenden Spezies bleibt dabei ebenso wie bei den obengenannten Reaktionen erhalten.

Den neuartigen Hydrido-Cobaltkomplex 91 erhält man, wie schon in Kapitel 5. auf Seite 46 erwähnt, bei der Umsetzung von $\text{DCPMCo}(\eta^{\infty}\text{-C}_6\text{H}_{13})$ (14) mit Wasserstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck in Mesitylen mit 46 %iger Ausbeute.

Bei dieser Reaktion kommt es nicht zu der beim Benzol, Toluol, o- und p-Xylol bekannten Wasserstoffübertragung auf das Aren in endo-Stellung, die zu den hydrocobaltierten roten 18e-Komplexen 82, 92, 93, 94 und 95 führt <siehe Kapitel 5., Schema 17, Seite 36 und Schema 20, Seite 46>, sondern es entsteht unter Bruch einer Co-P-Bindung und damit durch Öffnung des gespannten CoP_2C -Vierrings ein Cobalt-Komplex mit einem η^6 -gebundenen Arenliganden <Schema 35>.

Verantwortlich für die Nichtübertragung des Wasserstoffatoms vom Cobalt auf das Aren $\langle \nu(\text{Co-H}): 1892 \text{ cm}^{-1} \rangle$ ist wahrscheinlich die durch die drei Methylgruppen im Sechsring erhöhte Elektronendichte gegenüber Benzol, Toluol oder den Xylenen. Unterstützt wird diese Vorstellung dadurch, daß die DCPMCoH -Einheit mit Durol <1,2,4,5-Tetramethylbenzol> nicht mehr reagiert; man erhält bei der Umsetzung von $\text{DCPMCo}(\eta^{\infty}\text{-C}_6\text{H}_{13})$ (14) mit Wasserstoff in Durol keine arenhaltige Cobaltverbindung, sondern den schon in Kapitel 4., Seite 35, erwähnten dunkelbraunen, mehrkernigen Hydridokomplex 81.

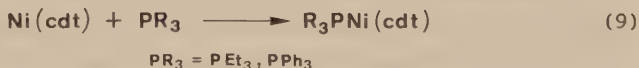


Schema 35: Reaktion der 14e-DCPMCoH-Einheit
mit Mesitylen zu 91 bzw. in Durol zu 81.

Das $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ -NMR-Spektrum von 91 zeigt ein AB-System mit einem Signal, das einem am Cobalt komplexierten Phosphor P_A ($\delta_\text{A} = 46.9 \text{ ppm}$) entspricht und einem zweiten, das einem freien, d.h. nicht komplexierten Phosphoratom P_B ($\delta_\text{B} = -15.7 \text{ ppm}$) zugeordnet werden kann (-80°C ; d_m -THF; 32.4 MHz ; $J(\text{P}_\text{A}, \text{P}_\text{B}) = 65.3 \text{ Hz}$). Das Signal der Phosphoratome des freien Bisphosphans 4 liegt nämlich bei $\delta_\text{F} = -11.6 \text{ ppm}$ (GT ; d_m -THF; 32.4 MHz) (siehe Tabelle 1, Kapitel 2.2., Seite 13).

Das $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR-Spektrum läßt u.a. die drei zu erwartenden Signale für die Arenkohlenstoffatome erkennen und bestätigt damit die Struktur von 91. So erscheint das Signal der Methylkohlenstoffatome C1 <Bezifferung der C-Atome von 91 siehe Schema 35> bei $\delta = 22.8$ ppm als Quartett mit einer $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 126 ± 2 Hz, das für C2 bei $\delta = 96.1$ ppm als Singlett und das für C3 als Dublett bei $\delta = 86.6$ ppm mit einer Kopplungskonstanten $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ von 165 ± 3 Hz < -100°C ; d_8 -THF; 75.5 MHz> <weitere Daten siehe experimenteller Teil, Seite 285>.

Es war nun naheliegend, den Versuch zu unternehmen, das freie Phosphoratom des Liganden im η^6 -Arenkomplex 91 gemäß Gleichung 9 $\xrightarrow{97, 105, 106}$ an $\text{Ni}(\text{cdt})$ zu addieren.



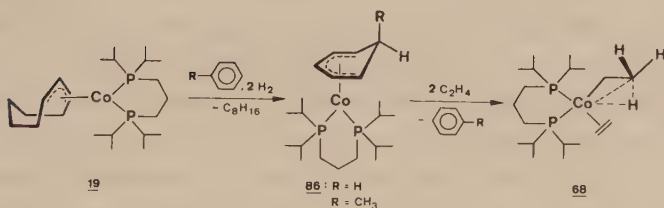
Diese Reaktion, die zu einem durch den Liganden 4 verbrückten $\text{Co}(\text{I})$ - $\text{Ni}(\text{O})$ -Komplex führen sollte, ergab jedoch kein isolierbares Produkt.

8. Bisphosphan-Cobalt-Komplexe mit "Agostischem Wasserstoff"

In den vorangehenden Kapiteln 7.1. und 7.2. wurde über Bisphosphancobaltverbindungen mit Cobalt-Wasserstoff-Bindungen berichtet. In diesem Kapitel werden Bisphosphancobaltkomplexe vorgestellt, die agostische Wasserstoffatome⁷⁸⁹ enthalten, d.h., bei denen Co-H-C-Zweielektronendreizentren-Bindungen vorliegen. Dieser Bindungstyp, der den Zentralatomen in Übergangsmetallkomplexen zu einer 18e-Edelgas-elektronenkonfiguration verhilft, zeichnet sich u.a. dadurch aus, daß die M-H-Bindung um ca. 15 - 20 % und die C-H-Bindung um ca. 5 - 10 % gegenüber den normalen Übergangsmetall-Wasserstoff- bzw. Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen verlängert sind⁷⁸⁹. Diese gedehnte Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindung kann als eine Zwischenstation auf dem Weg zum M-H-Bindungsbruch und die verlängerte Kohlenstoffwasserstoffbindung als eine Zwischenstation auf dem Weg zum β -C-H-Bindungsbruch < β -H-Eliminierung> aufgefaßt werden. Über letzteres soll im nachfolgenden Kapitel 9. berichtet werden.

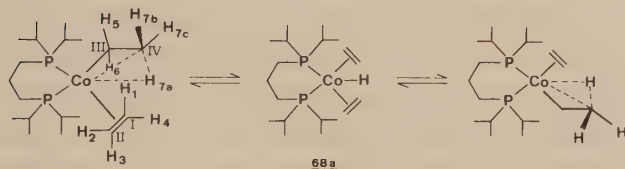
Die Darstellung des strukturdynamischen Komplexes 68 gelingt ausgehend von $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5) \quad (19)$, dessen Reaktion mit Wasserstoff in Benzol bzw. Toluol zu reaktivem $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_7) \quad (86)$ bzw. zu hydrocobaltiertem Toluol führt <vgl. Kapitel 5. bzw. 6., Seite 50>. Beide

Cobaltkomplexe ergeben mit Ethen in bis zu 68 %iger Ausbeute die neue Cobaltverbindung 68 <Schema 36>.



Schema 36: Zweistufige Synthese von 68
ausgehend von $\text{DPr}^1 \text{PPCo}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{13})$ (19).

Im $^1\text{H}(^31\text{P})$ -NMR- und $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR-Spektrum von 68 sind temperaturabhängig zwei Prozesse zu beobachten, die in Schema 37 wiedergegeben sind.



Schema 37: Austauschprozesse in Verbindung 68.

Bei einer Meßtemperatur von -130°C ($\text{d}_{10}\text{-Et}_2\text{O}$; 400.1 MHz) erkennt man im ^1H (^{31}P)-NMR-Spektrum für die Protonen 1 bis 6 und 7a, 7b und 7c acht Signale (Bezifferung der H-Atome siehe Schema 37): $\delta = +2.41 \text{ ppm}$ (H1), $\delta = +1.50 \text{ ppm}$ (H2), $\delta = -0.52 \text{ ppm}$ (H3), $\delta = +0.22 \text{ ppm}$ (H5), $\delta = -1.38 \text{ ppm}$ (H6), $\delta = -7.66 \text{ ppm}$ (H7a), $\delta = -0.27 \text{ ppm}$ (H7b) und $\delta = +0.19 \text{ ppm}$ (H7c). Eine Zuordnung des Wasserstoffatoms H4 ist nicht möglich; sein Signal liegt entweder unter den Signalen des Lösungsmittels $\text{d}_{10}\text{-Et}_2\text{O}$ oder unter den Protonen-Signalen des Chelatliganden Bis(diisopropylphosphino)propan.

Das Signal des agostischen Wasserstoffs H7a erscheint also bei -130°C bei $\delta = -7.66 \text{ ppm}$. Eine Erniedrigung der Meßtemperatur ergibt zwar ein schärferes Signal, die zu erwartende Triplet- bzw. Quintett-Struktur, wie sie 1983 von M. Brookhart, M.L.H. Green und R.B.A. Pardy¹⁰⁷ beim $\langle \text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Et})(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Et} \rangle \text{BF}_4$ für eines der β -Wasserstoffe ($\delta = -12.10 \text{ ppm}$) der Cobalt-Ethyl-Gruppe bei einer Temperatur von -85°C beobachtet wurde, ist jedoch selbst bei -140°C nicht zu erkennen.

Erhöht man die Meßtemperatur auf -80°C , so ist die Äquilibrierung der in Schema 37 mit 7 bezeichneten Protonen zu beobachten, d.h. es erfolgt ein Austausch des agostischen Wasserstoffatoms H7a als Folge der Rotation der CH_3 -Gruppe (1. Prozess). Das breite Austauschsignal der Protonen H7a, H7b und H7c erscheint bei $\delta = -2.58 \text{ ppm}$ (-80°C ; $\text{d}_8\text{-THF}$; 400.1 MHz), während die Signallagen der Wasserstoffatome H1 bis H6 nahezu unverändert bleiben. So liegt das Signal für H1 bei $\delta = +2.36 \text{ ppm}$, das für H2 bei $\delta = +1.40 \text{ ppm}$,

das Signal für H3 bei $\delta = -0.58$ ppm und die Signale für H5 und H6 bei $\delta = +0.21$ ppm bzw. -1.46 ppm.

Dem $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR-Spektrum von 68 sind bei -110°C (d_6 -THF; 75.5 MHz) u.a. folgende Signallagen zu entnehmen <Bezifferung der C-Atome siehe Schema 37>: $\delta = +40.7$ ppm <t, CI/CII>, $\delta = +31.5$ ppm <t, CII/CI>, $\delta = +15.4$ ppm <t, CIII> und $\delta = -8.4$ ppm <q, CIV>. Letzteres Signal zeigt eine mittlere $^1\text{J}(\text{C},\text{H})$ -Kopplungskonstante von 120 ± 1 Hz, die z.B. folgendermaßen berechnet werden kann:

$\langle 80 \text{ Hz } J(\text{CIVH7a}) + 140 \text{ Hz } J(\text{CIVH7b}) + 140 \text{ Hz } J(\text{CIVH7c}) \rangle / 3 = 360 \text{ Hz} / 3 = 120 \text{ Hz}$. Dabei wird zugrunde gelegt, daß sich die Werte der $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten für agostische Wasserstoffe im Bereich von 75 - 100 Hz bewegen, während die der $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten bei den nicht brückenbildenden Wasserstoffatomen bis auf ca. 140 Hz ansteigen können⁷²³ <weitere NMR-Daten von 68 siehe experimenteller Teil, Seite 248>.

Eine Temperaturerhöhung auf -60°C läßt die Signale für die Kohlenstoffatome CI bis CIV breiter werden. Bei -45°C ist das Signal des Kohlenstoffatoms CIV, das nunmehr bei $\delta = -7.9$ ppm liegt, ebenso wie die Signale der anderen drei Kohlenstoffatome CI bis CIII sehr breit.

Wird die Meßtemperatur weiter auf -30°C erhöht, so ist nur noch ein Austauschsignal <breit> für die Kohlenstoffatome CI bis CIV bei $\delta = +36.5$ ppm zu erkennen. Diese Äquilibrierung von CI - CIV, die erwartungsgemäß analog für die Wasserstoffatome H1 bis H7 im $^1\text{H}(^{31}\text{P})$ -NMR-Spektrum zu

beobachten ist, verläuft höchstwahrscheinlich über die in Schema 37, Seite 77, wiedergegebene Zwischenstufe des Bisphosphanbis(ethylen)hydridocobalt-Komplexes 68a <2. Prozess>.

Laut Röntgen-Strukturanalyse handelt es sich bei 68 im Festkörper möglicherweise um einen Bis(ethylen)-Hydrido-Komplex 68a. Die Molekülstruktur von 68 im Kristall ist in Abbildung 14 auf der nächsten Seite gezeigt. Man erkennt das Bis(diisopropylphosphino)propan-Chelatphosphan und zwei C_2 -Einheiten, die sich zusammen mit den Phosphoratomen des Bisphosphans tetraedrisch um das zentrale Cobalt gruppieren. Das Molekül besitzt eine zweizählige Drehachse¹⁰⁸, die durch das Cobaltatom und den Mittelpunkt der $C_4-C_4^*$ -Distanz <Fehlordnung!> verläuft. Da es sich bei Komplex 68 um eine diamagnetische Cobalt(I)-Verbindung handelt, müßte sich der Wasserstoff folglich am Cobaltatom befinden. Dort konnte er aber nicht nachgewiesen werden. Auch dem IR-Spektrum sind keine Hinweise auf einen terminal an das zentrale Cobalt gebundenen Wasserstoff in Form einer Co-H-Valenzschwingungsbande im Bereich um 1900 cm^{-1} zu entnehmen. Die C-C-Bindungslänge beträgt in der C_2 -Einheit $1.433(5)\text{ \AA}$, was nicht ganz klar als die Überlagerung einer C-C-Doppelbindung ($1.33\text{ \AA}$) mit einer C-C-Einfachbindung ($1.54\text{ \AA}$) erklärt werden kann, sondern ebenso eine lange koordinierte C-C-Doppelbindung sein könnte.

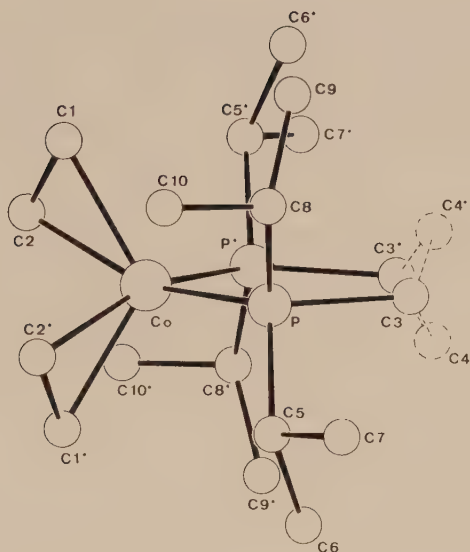
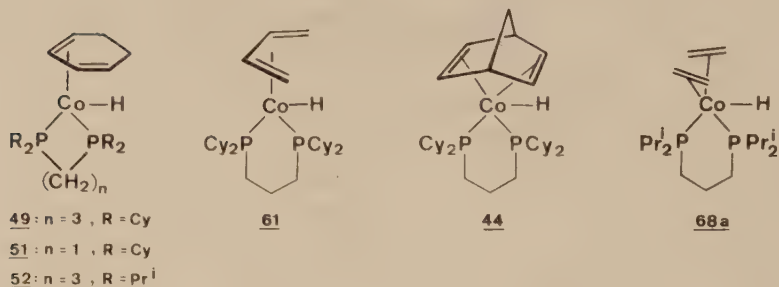


Abbildung 14: Molekülstruktur von 68 im Kristall.

Die Co-C-Bindungsabstände innerhalb der CoC_2 -Einheit sind mit $2.092(3) \text{ \AA}$ und $2.006(3) \text{ \AA}$ unterschiedlich lang, was für die Überlagerung einer C-C-Einfach- mit einer C-C-Doppelbindung, d.h. eine Ethyl-Ethylen-Verbindung sprechen könnte.

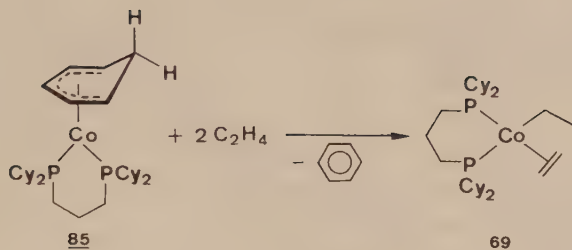
Es ist also nicht eindeutig zu entscheiden, ob die Struktur von 68 im Festkörper von der in Lösung durch NMR-Spektroskopie bestimmten abweicht.

Wäre dies tatsächlich der Fall, so würde sich die Festkörper-Struktur von rotgelbem 68 nahtlos als letztes Glied in die Reihe der Bisphosphan-Olefin-Hydrido-Cobalt-Komplexe 49, 51, 52, 61 und 44 einfügen <Schema 38>.



Schema 38: Bisphosphan(Olefin)hydridocobaltkomplexe.

Aus dem bei Raumtemperatur gegenüber 86 erheblich stabileren Cobaltkomplex 85 <siehe Kapitel 5.> läßt sich ebenfalls durch Reaktion mit Ethen eine gelbe, feinkristalline Verbindung isolieren, deren Strukturvorschlag, der auf den IR-Daten, der Elementaranalyse und des gaschromatographisch quantitativ nachweisbaren Benzols basiert, der Struktur von 68 in Lösung entspricht <Schema 39>.



Schema 39: Umsetzung von 85 mit Ethen.

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Komplexes 69 scheitert an dessen Schwerlöslichkeit, was auch für den von G. Koepe¹¹⁾ aus $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96) und Ethen in n-Heptan bei Raumtemperatur synthetisierten Komplex $\text{DCPECo}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)$ (70) gilt.

Somit ist also nicht zu entscheiden, ob in 69 oder 70 analog 68 <siehe Schema 36 und 37 auf Seite 77> oder $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{EtP}(\text{p-tolyl})_3\text{BF}_4^{109)}$ (115) gleichfalls eine Zwei-Elektronen-Dreizentren-Bindung, d.h. ein agostischer Wasserstoff⁷⁸⁾ vorliegt. Der durch Protonierung von $\text{Cp}^*\text{CoPR}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit HBF_4 entstandene dunkelrote Komplex 115, dessen Kristallstruktur in Abbildung 15 gezeigt ist, kann ebenso wie 43 <siehe Abbildung 16, Seite 85> als eine Modellverbindung für den Übergangszustand der $\beta\text{-H}$ -Eliminierung angesehen werden.

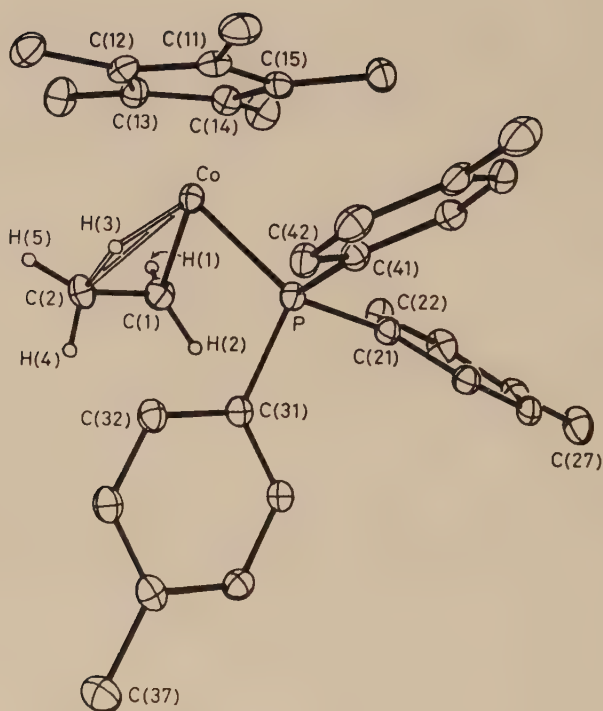


Abbildung 15: Molekülstruktur von
 $\langle \text{Co}(\eta^3\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{EtP}(\text{p-tolyl}) \rangle^+ \text{BF}_4^-$ (115)
im Kristall.

Der Versuch, aus der durch Hydrocobaltierung von Benzol erhältlichen Verbindung $\text{DCPMCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7)$ (82) <siehe Kapitel 5.> und Ethen zu einem löslicheren Komplex mit Cyclohexylgruppen an den Phosphoratomen zu gelangen, schlug fehl.

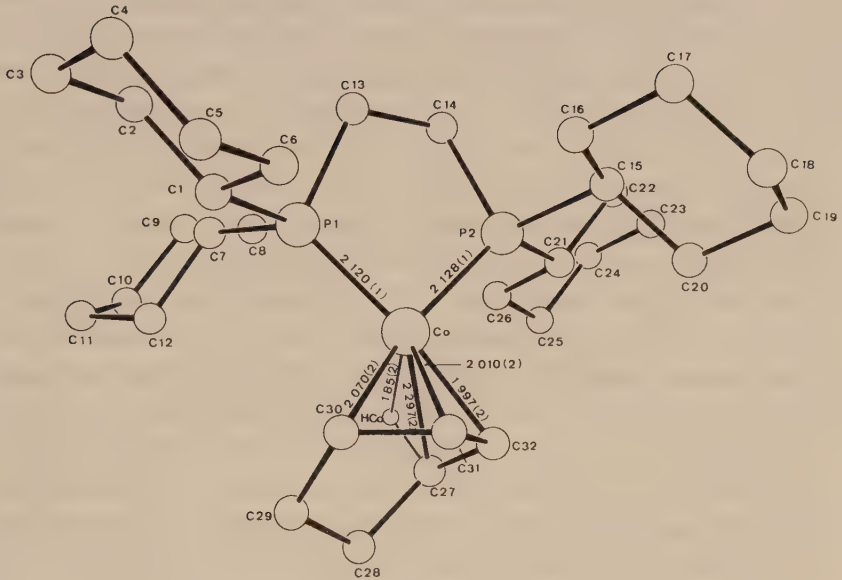


Abbildung 16: Struktur des durch Hydrocobaltierung von Cyclohexadien entstandenen $\text{DCPECo}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)$ (43) im Kristall.

Gelbes 43 <Abbildung 16> ist, wie schon in Kapitel 7.2. auf Seite 59 erwähnt, entweder aus $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96) und 1,3- bzw. 1,4-Cyclohexadien^{111), 113), 114)} oder aus $(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ (50) und DCPE (5) darstellbar¹¹⁴⁾ <siehe Schema 26> und liegt wie die ebenfalls strukturdynamischen Verbindungen des Mangans¹¹⁰⁾ und Eisens¹¹¹⁾ als 18e-Komplex

vor. Das Cobalt ist in der gelben Verbindung 43 fünffach koordiniert: Vier Koordinationsstellen des Cobalts werden von den Phosphoratomen des Chelatphosphans und der π -Allyl-Einheit des Sechsringliganden eingenommen, die fünfte von dem zu dieser η^3 -Einheit benachbarten Kohlenstoff und dem agostischen Wasserstoff. Die $(C_6H_9)Co$ -Einheit in 43 ist u.a. durch die mit $2.297(2) \text{ \AA}$ relativ lange Co-C27-Bindung <siehe Abbildung 16> charakterisiert.

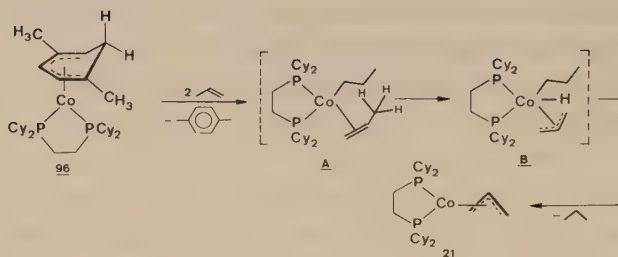
Die in Lösung fluktuierende Verbindung 43, in der Cobalt, die beiden Phosphoratome und die Methylenkohlenstoffatome des Chelatliganden einen Fünfring $\langle CoP_2C_2 \rangle$ bilden, liegt also im Unterschied zur DCP-Verbindung 49, die im Grundzustand einen Bisphosphan(η^4 -dien)hydridocobalt-Komplex $\langle \nu(Co-H): 1875 \text{ cm}^{-1} \rangle$ darstellt $\langle CoP_2C_3$ -Sechsring, siehe Schema 26 und 51>, im Grundzustand als Cobalt(I)-verbindung mit einem agostischen Wasserstoff⁷⁸ vor.

9. Reaktionen von Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten mit Monoenen, Dienen oder Trienen, die unter Spaltung der Cobalt-Wasserstoff-Bindung verlaufen

Wie schon mehrfach in den vorangegangenen Kapiteln erwähnt, handelt es sich bei den roten 18e-Komplexen $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96) und $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) um Cobalt(I)-Verbindungen, die wegen der leichten Verdrängbarkeit des Sechsringliganden <als Aromat> geeignete Quellen für koordinativ ungesättigte 14e-Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten darstellen <vgl. Schema 2, Seite 5 sowie Kapitel 7.1. und 7.2.>.

Im folgenden sollen nun Reaktionen dieser wie 14e-Hydridocobalt-Einheiten reagierenden Verbindungen 96 bzw. 85 mit Monoenen, Dienen oder Trienen beschrieben werden. So erhält man bei der Reaktion von $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96) mit Propen im Autoklaven <+20°C; 6 bar> in 58 %iger Ausbeute den dunkelblauen 16e-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan- $(\eta^3\text{-propenyl})$ cobaltkomplex (21) <Schema 40>, dessen Darstellung auch aus dem Cobaltat $\text{K}[(\text{dcpe})\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^{\text{+}}\text{O}^-$ (20) und Allylbromid im Zuge einer doppelten Umsetzung <oxidativen Addition> gelingt¹¹⁾ <siehe Kapitel 3.2., Seite 24f.>.

Der in Schema 40 wiedergegebene mögliche Reaktionsverlauf für die Umsetzung von 96 mit Propen beginnt mit der Insertion eines Propen-Moleküls in die Co-H-Bindung. Die Anlagerung eines zweiten Propen-Moleküls an das Cobalt führt zum 16e-Bisphosphan- σ -Propyl- π -Propen-Cobaltkomplexes A. Im weiteren Reaktionsverlauf geht diese Cobalt(I)-Verbindung

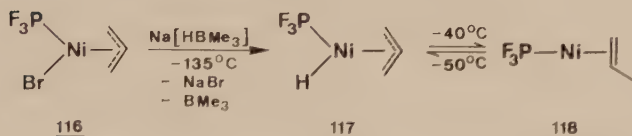


Schema 40: Möglicher Reaktionsverlauf bei der Darstellung von $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ (21) ausgehend von $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96).

A in die Cobalt(III)-Verbindung B über. Aus dem π -gebundenen Propen wird so eine π -Allylgruppe sowie ein an Cobalt gebundenes Wasserstoffatom (Bruch einer C-H-Bindung der Methylgruppe). Die Reaktionsfolge wird abgeschlossen durch die reduktive Eliminierung von Propan, woraus das Endprodukt Bis(dicyclohexylphosphino)ethan(π -propenyl)cobalt (21) resultiert.

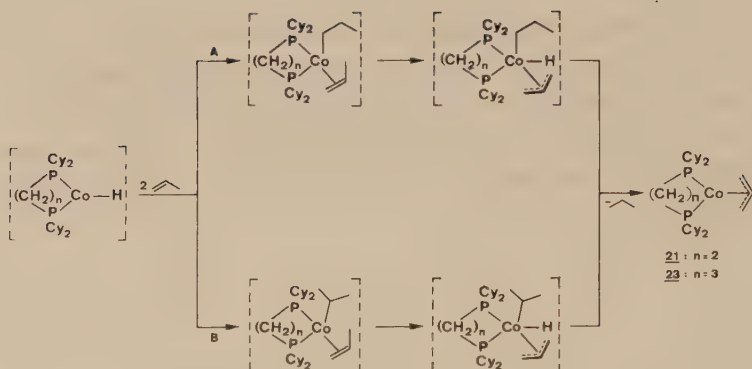
H. Bönnemann^(1,2,3) erbrachte 1970 für Olefinisomerisierungen erstmals experimentelle Hinweise für den sogenannten π -Allyl-Mechanismus. Aus der Nickelverbindung 116 und Natriumtrimethylhydridoborant konnte bei -135°C die Verbindung 117 hergestellt werden, die bei -40°C in die Propennickel(0)-Verbindung 118 übergeht (Schema 41). Laut ^1H -NMR-Spektren ist dieser Vorgang reversibel, d.h. es

bildet sich beim Abkühlen auf -50°C unter Abstraktion eines der Doppelbindungen des π -gebundenen Propens benachbarten Wasserstoffs wiederum der Nickel(II)-Komplex 117. Es besteht also ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen dem π -Allylhydridonickelkomplex 117 und der Propennickelverbindung 118.



Schema 41: Gleichgewicht zwischen der Allylhydrido-Nickelverbindung 117 und dem Olefin-Nickelkomplex 118.

Das cobalthaltige π -Allylprodukt 21 entsteht unabhängig davon, ob sich das Cobaltatom der durch die "Retro"-Hydrocobaltierung entstandenen 14e-Bisphosphan-Co-H-Einheit an C1 und der Wasserstoff an C2 des Propens addiert <Weg A, Schema 42; vgl. Hydroborierung: B an C1 und H an C2 113> oder umgekehrt <Weg B>. Beim letzten Reaktionsschritt, d.h. der reduktiven Eliminierung bildet sich aus beiden 18e-Zwischenstufen derselbe 16e-Komplex 21 und Propan.

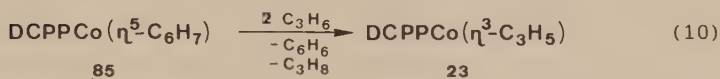


Schema 42: Die beiden Additionsmöglichkeiten der Bisphosphanhydridocobalt-Einheit an Propen.

Die dunkelblaue π -Allylverbindung 21, deren Molekülpeak im Massenspektrum bei $m/z = 522$ zu erkennen ist, kann bei -20°C mit Ethen in den entsprechenden 18e-Ethen-Propenyl-Komplex 22 überführt werden <siehe Schema 11, Seite 25>. Die Anlagerung des Ethens ist reversibel und führt bei Raumtemperatur unter Freisetzung des Olefins wieder zu der koordinativ ungesättigten Bisphosphan(η^3 -propenyl)cobalt-Verbindung 21.

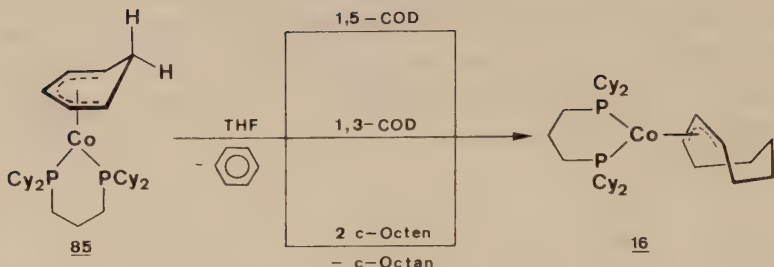
Beide in Schema 10, Seite 24 und Schema 40 gezeigten Darstellungswege haben ihre Vor- und Nachteile: Bei ersterem benötigt man das äußerst empfindliche Kaliumtetrakis(ethylen)cobaltat $(-I)^{12) - 14), 40}$ als Edukt <vgl. Schema 1, Seite 3>, bei dem zweiten einen Autoklaven.

Bis(dicyclohexylphosphino)propan(η^3 -propenyl)cobalt (23) konnte analog der in Schema 40 gezeigten Synthese von 21 aus $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) und Propen im Autoklaven $\langle +20^\circ\text{C}; 1.8 \text{ bar} \rangle$ als dunkelblauer Komplex in 60 %iger Ausbeute erhalten werden $\langle \text{Gleichung 10} \rangle$.



Die koordinativ ungesättigte Verbindung ist thermisch sehr stabil $\langle M^+ = 536 \rangle$ und läßt sich aus $+100^\circ\text{C}$ heißem Toluol umkristallisieren. Das IR-Spektrum zeigt ebenso wie das von 21 u.a. eine typische, schwache Bande des π -Allyl-Liganden um 1480 cm^{-1} .

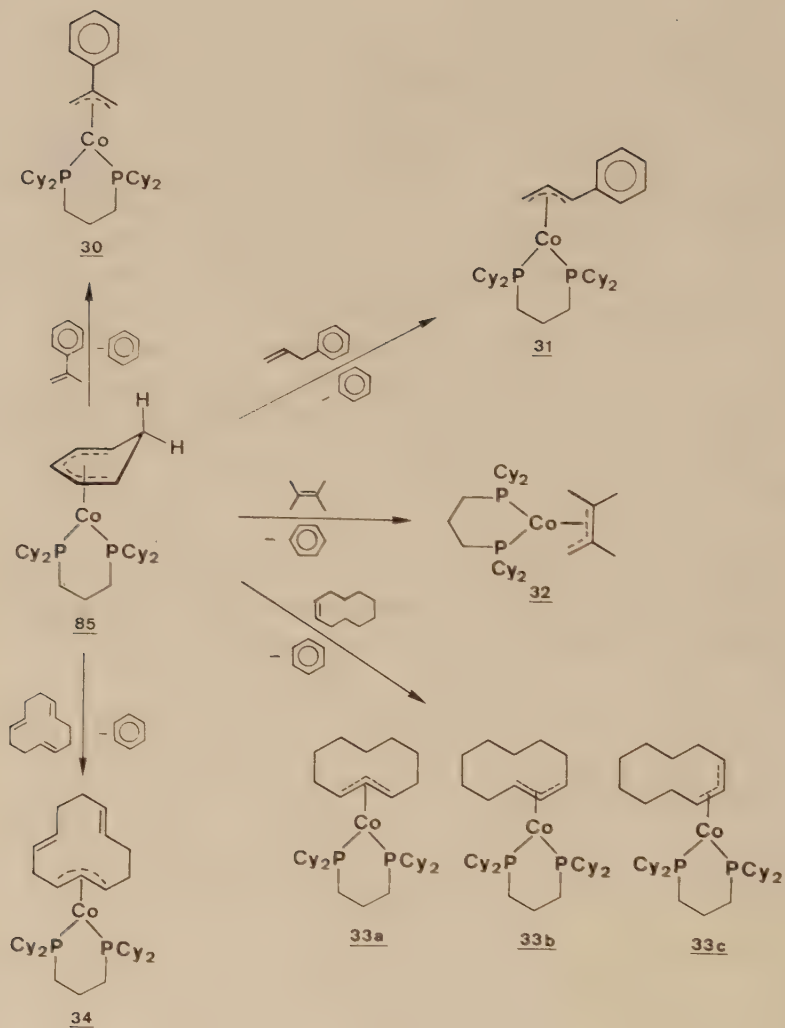
Die Umsetzung von rotem $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) mit den cyclischen Olefinen 1,3-COD, 1,5-COD oder Cycloocten führt bei Raumtemperatur bzw. $+40^\circ\text{C}$ in THF mit einer Ausbeute bis zu 92 % zu dem schon in Kapitel 2.3. erwähnten dunkelblauen, quadratisch planaren 16e-Komplex Bis(dicyclohexylphosphino)propan(η^3 -cyclooctenyl)cobalt (16) $\langle \text{Schema 43} \rangle$. Die Verbindungen 16 und 85 lassen sich also durch Wahl der Edukte und Reaktionsbedingungen wechselseitig ineinander überführen.



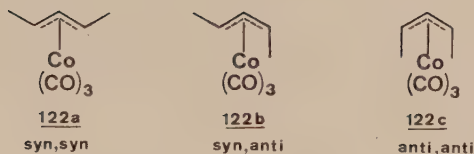
Schema 43: Darstellung von DCPPCo(η^3 -C₈H₁₃) (**16**)
ausgehend von DCPPCo(η^5 -C₈H₇) (**85**).

Bis auf die Addition von DCPPCoH-Einheiten an die Diiolefine 1,3-COD und 1,5-COD beinhalten die in Schema 40 und 43 sowie Gleichung 10 gezeigten Reaktionen mit Monoenen jeweils einen β -C-H-Bindungsbruch mit Übertragung des olefinischen Wasserstoffs auf im Überschuß vorhandenes Olefin (vgl. Schema 42), so daß beispielsweise bei der Umsetzung von DCPPCo(η^5 -C₈H₇) (**85**) mit Cycloocten Cyclooctan entsteht, dessen Menge gaschromatographisch neben dem durch "Retro"-Hydrocobaltierung entstandenem Benzol (91.7 % d.Th.) zu 94.2 % d.Th. bestimmt werden konnte.

Fünf weitere ebenfalls unter Co-H-Addition und β -C-H-Bindungsbruch entstehende $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-allyl})$ -Verbindungen, 30 bis 34, sind in Schema 44 aufgeführt. Diese können ähnlich wie das $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_{13})$ (16) durch "Retro"-Hydrocobaltierung aus $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) und dem entsprechenden Olefin in 50 bis 89 %iger Ausbeute erhalten werden. Bei den beiden dunkelblauen 16e-Komplexen 33 $\langle M^+ = 632 \rangle$ und 34 $\langle M^+ = 656 \rangle$ sind jeweils drei verschiedene Isomere theoretisch möglich. ^{13}C -NMR-Untersuchungen bei -80°C gaben aber keinen Aufschluß darüber, ob die Umsetzung von 85 mit cis-Cyclododecen zu einer einzigen Verbindung oder zu einem Gemisch isomerer Verbindungen führt. Unwahrscheinlich ist jedenfalls, daß das anti-anti-Isomere 33c als ein Bestandteil auftritt, denn ein anti-anti-Isomeres 122c existiert z.B. bei den drei theoretisch möglichen isomeren 18e-Carbonyl-Komplexen 122a bis 122c bei -20°C ebenfalls nicht^{11,4)} (Schema 45).



Schema 44: DCPPCo(η^3 -allyl)-Verbindungen ausgehend von DCPPCo(η^3 - C_6H_7) (**85**).



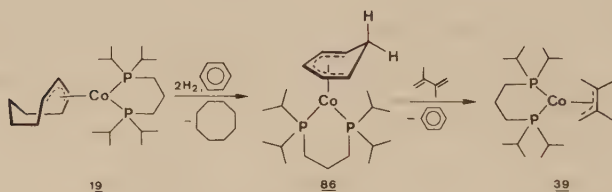
Schema 45: Isomere von $\langle \text{Co}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Me}_2) \rangle$ (122).

Die gleichen Überlegungen wie für 33 gelten auch für das Produkt 34, in dem die Allyleinheit Teil eines Zwölfringliganden ist.

Dunkelblaues 32 ($\langle \text{M}^+ = 578 \rangle$) entsteht durch $\beta\text{-C-H}$ -Bindungsbruch bei der Umsetzung von $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) mit 2,3-Dimethyl-2-buten in 62 %iger Ausbeute <Schema 44>. Die analoge 16e-Bis(diisopropyl)-Verbindung 39 ($\langle \text{M}^+ = 418 \rangle$) läßt sich mit 80 %iger Ausbeute durch Reaktion von $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7)$ (86) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien <Co-H-Addition an das Diolefin> darstellen <Schema 46>.

Beide Reaktionen führen also entweder unter Olefininsertion in die Co-H-Bindung und $\beta\text{-C-H}$ -Bindungsbruch <Monoolefin $\rightarrow$ 32> oder alleiniger Insertion in die Cobaltwasserstoffbindung <Diolefin $\rightarrow$ 39> zu koordinativ ungesättigten, dunkelblauen 16e-Bisphosphan- π -Allyl-Cobalt-Komplexen.

Man erhält bei der in Schema 46 gezeigten Synthese somit nicht, bzw. nur in einem geringen prozentualen Anteil*, einen der Verbindung 78 <siehe Schema 30, Seite 63> analogen η^4 -2,3-Dimethyl-1,3-butadien-Hydrido-Cobaltkomplex, was in Anlehnung an die von H. Eshtiagh-Hosseini und J.F. Nixon⁷⁹⁾ an 78 gemachten Beobachtungen auf den zu großen sterischen Anspruch des Chelatphosphans DPr^iPP (11) zurückgeführt werden kann.



Schema 46: Darstellung von $\text{DPr}^i\text{PPCo}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_5\text{Me}_2)$ (39)
ausgehend von $\text{DPr}^i\text{PPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)$ (19).

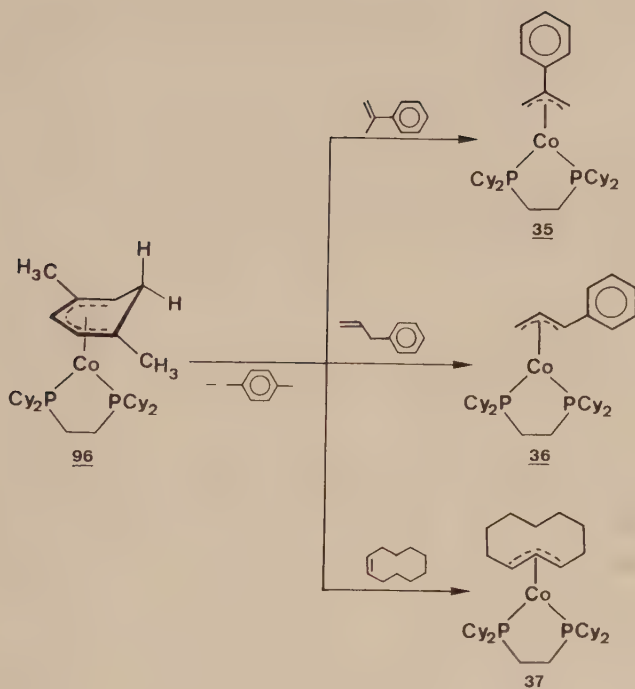
* Obwohl die dunkelblaue Farbe der Verbindung 39 auf einen π -Allylkomplex hinweist, enthält das IR-Spektrum im Bereich um 1900 cm^{-1} dennoch die Andeutung einer Co-H-Valenzschwingungsbande, so daß möglicherweise ein geringer prozentualer Anteil von 39 als $18e\text{-}\eta^4\text{-Dien-Hydrido-Verbindung}$ vorliegt.

Die in Schema 44 aufgeführten und bislang noch nicht diskutierten Verbindungen 30 und 31 sind isomere Komplexe $\langle M^+ = 612 \rangle$, die aus $DCPPCo(\eta^5-C_6H_7)$ (85) und α -Methylstyrol oder 85 und Allylbenzol dargestellt werden können. Bei beiden Verbindungen handelt es sich wiederum um koordinativ ungesättigte 16e-Komplexe, die farblich ähnlich sind. Beide sind sehr dunkel, 30 ist jedoch im Unterschied zum dunkelblauen 31 dunkelgrün.

Bei der Reaktion von 85 mit Allylbenzol zum Allylcobaltkomplex 31 findet außerdem eine unter Co-H-Addition-Eliminierung-Schritten verlaufende, gas-chromatographisch nachweisbare Isomerisierung des Allylbenzols zu cis- und trans-Propenylbenzol im Verhältnis von ca. 1 zu 30 statt; dieses cis/trans-Propenylbenzol-Verhältnis wird auch nach Umsetzung der DCPE-Verbindung 96 mit Allylbenzol beobachtet.

Der Reaktionsverlauf für die ebenfalls unter Spaltung einer allylständigen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung <siehe Schema 40, Seite 88 und Seite 89> verlaufende Bildung von 31 und 36 sowie die außerdem nachgewiesene Isomerisierung des Allylbenzols ist in Schema 47 wiedergegeben.

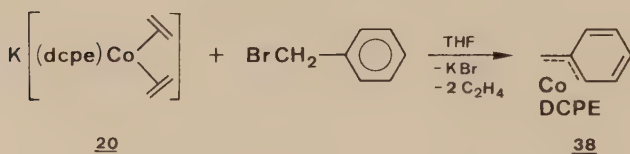
Die Isomerisierung <Markownikow-Addition von "Co-H" an Allylbenzol und anschließende β -H-Eliminierung an C3: Doppelbindung terminal $\rightarrow$ intern> ergibt die höher substituierten thermodynamisch stabileren Propenylbenzole. Der Abbruch dieser Isomerisierung erfolgt durch die reduktive Eliminierung des σ -gebundenen Phenylalkans in Form



Schema 48: $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-allyl})$ -Verbindungen
ausgehend von $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (**96**).

Die dunkelblauen 16e-Komplexe **36** ($M^+ = 598$) und **37** ($M^+ = 618$) sowie dunkelgrünes **35** ($M^+ = 598$) (vgl. Schema 44 und Seite 97) unterscheiden sich in der Farbe deutlich von der dunkelroten Cobaltverbindung **38**, die

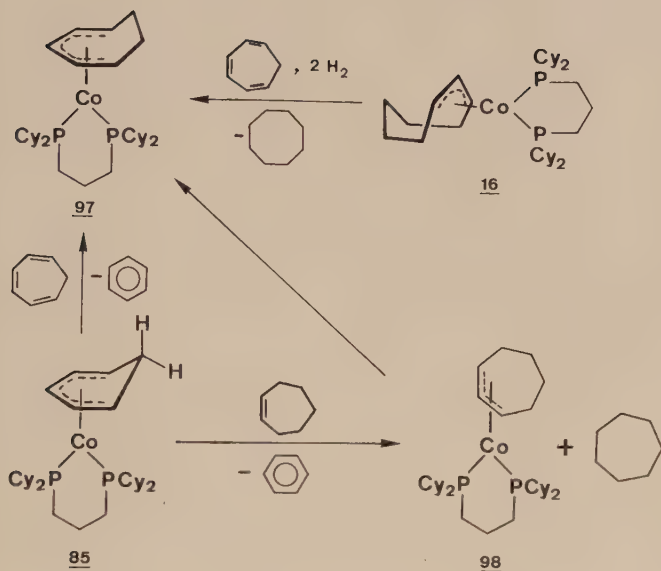
ebenfalls als 16e-Komplex vorliegt und aus dem Cobaltat 20⁴⁰⁾ und Benzylbromid darstellbar ist¹¹⁾ <Schema 49>.



Schema 49: Umsetzung von 20 mit Benzylbromid.

Bei 38 ist die Aromatizität des Phenytringes aufgehoben, was bei den Komplexen 35 und 36 <Schema 48> bzw. 30 und 31 <Schema 44> nicht der Fall ist. Dieser Unterschied und die Tatsache, daß bei 38 zwangsläufig konjugierte Doppelbindungen vorhanden sind, kann eine Erklärung für die deutlich unterschiedlichen Farben sein.

In die Reihe der 18e- η^5 -Cycloalkadienylverbindungen <siehe Kapitel 5., Arenhydrocobaltierung> gehört auch der gegenüber 85 um eine Methylengruppe reichere rote Cobalt(I)-Komplex $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)$ (97) mit einem Siebenringliganden, dessen Darstellung nach Schema 50 auf drei verschiedenen Wegen möglich ist <Ausbeute max. 78 % d.Th.>.



Schema 50: Darstellung von $\text{DCPPCo}(\eta^8\text{-C}_7\text{H}_7)$ (**97**)
ausgehend von $\text{DCPPCo}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_{13})$ (**16**)
oder $\text{DCPPCo}(\eta^8\text{-C}_6\text{H}_7)$ (**85**).

Weg A geht von der blauen 16e-Verbindung $\text{DCPPCo}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_{13})$ (**16**), Cycloheptatrien und zwei Äquivalenten Wasserstoff aus. Unter Freisetzung des Achtringliganden als Cyclooctan erhält man **97** nach intramolekularer Wasserstoffübertragung aus dem vermutlich zunächst gebildeten Bisphosphan- η^4 -Dien-Hydrido-Cobaltkomplex. Eine derartige intramolekulare

Wasserstoffübertragung ist auch von P.V. Rinze^{79), 115)} für den Darstellungsweg des ähnlichen chelatphosphanfreien Cobaltkomplexes $(Ph_3P)_2Co(\eta^5-C_7H_9)$ diskutiert worden. Die dem roten DCP-PP-Komplex 97 $\langle CoP_2C_3\text{-Sechsring} \rangle$ strukturverwandte Verbindung mit dem Chelatliganden DCPE (5) $\langle DCPECo(\eta^5-C_7H_9); CoP_2C_2\text{-Fünfring} \rangle$ wurde bereits von G. Koepe¹¹⁾ auf völlig analoge Weise dargestellt.

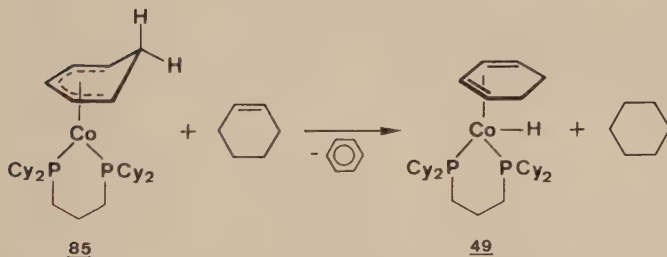
Der zweite Weg, B, überführt die schwerlösliche, rote η^5 -Cyclohexadienylverbindung 85 langsam $\langle 3 \text{ Tage !} \rangle$ in die rote η^5 -Cycloheptadienylverbindung 97 durch Reaktion mit reinem Cycloheptatrien, d.h. ohne zusätzliches Lösungsmittel, bei Raumtemperatur.

Weg C ist ein Schulbeispiel für einen optisch verfolgbaren, schrittweisen Verlauf einer Reaktion: Setzt man 85 mit Cyclohepten um, so beobachtet man zunächst Blaufärbung der Reaktionslösung. Die blauviolette Farbe deutet auf das Zwischenprodukt 98 hin, d.h. auf einen Bisphosphan- $(\eta^5\text{-cycloalkenyl})$ cobalt-Komplex, dessen Farbe z.B. von den vergleichbaren 16e-Bisphosphan(η^5 -cyclooctenyl)cobalt-Verbindungen $\langle$ siehe Kapitel 3.1. $\rangle$ her bekannt ist. Letztendlich erhält man nach ca. 5 h bei $+40^\circ C$ eine rote Lösung, deren Farbe von dem roten 18e-Komplex Bis(dicyclohexylphosphino)propan(η^5 -cycloheptadienyl)cobalt (97) herrührt. Rotes 97 $\langle M^+ = 588 \rangle$ kann mit bis zu 74 %iger Ausbeute isoliert werden.

Anhand der obengenannten und in Schema 50 skizzierten Umsetzung von 85 mit Cyclohepten läßt sich der Reaktionsverlauf der Hydridocobalt-Einheit mit einem cyclischen Alken visuell verfolgen $\langle \eta^5 \text{ (rot)}, \text{ 85 } \rightarrow$

η^5 (blau), 98 $\rightarrow$ η^5 (rot), 97>, was bei der Reaktion von $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) bzw. $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7\text{Me}_2)$ (96) mit Cyclopenten nicht der Fall ist <siehe Kapitel 10., Schema 52, Seite 104>.

Setzt man die rote Verbindung $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) anstatt mit Cycloocten <Schema 43, Seite 92> bzw. Cyclohepten <Weg C in Schema 50, Seite 101> mit Cyclohexen um, so erhält man als Reaktionsprodukt anstatt eines Bisphosphan- π -Allyl-Cobaltkomplexes die schon aus Kapitel 7.2. <Schema 26, Seite 58> bekannte gelbe Bisphosphan- η^5 -Dien-Hydrido-Cobaltverbindung 49 <Schema 51>, deren Co-H-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum bei 1875 cm^{-1} liegt.

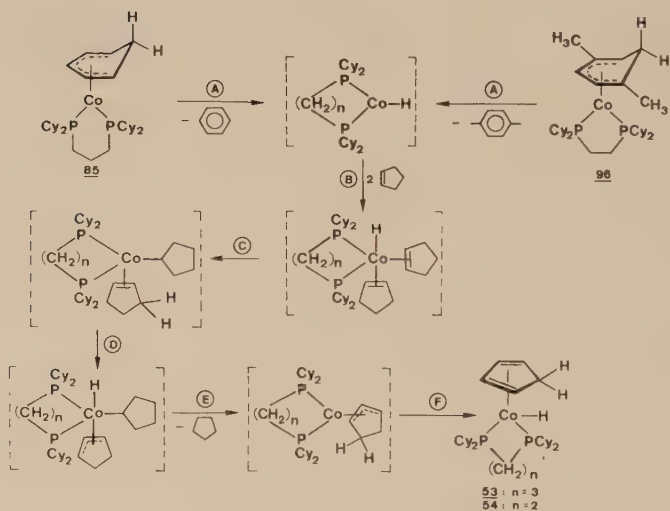


Schema 51: Darstellung von $\text{DCPPCoH}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_9)$ (49) ausgehend von 85 und Cyclohexen.

Der mögliche Reaktionsverlauf sollte dem der Umsetzung von $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) mit Cyclopenten zu $\text{DCPPCoH}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_6)$ (53) <siehe nächstes Kapitel 10., Schema 52, Seite 104> analog sein.

10. Reaktionen von Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten mit Fünfringolefinen

Die Umsetzung von $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)$ (85) bzw. $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96) mit Cyclopenten führt zum η^4 -Cyclopentadien-Hydrido-Komplex 53 <89 % d.Th.> bzw. 54 <65 % d.Th.>.



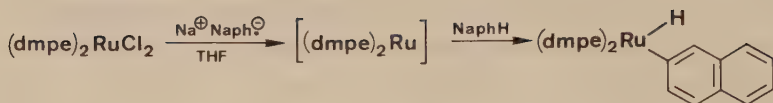
Schema 52: Zur Reaktion von 85 bzw. 96
mit Cyclopenten zu 53 bzw. 54.

Der mögliche Reaktionsverlauf ist in Schema 52 wiedergegeben. Berücksichtigt ist, daß neben Benzol bzw. p-Xylol die berechnete Menge Cyclopentan gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte. Die IR-Spektren der Produkte 53 und 54 belegen die Bisphosphan(η^4 -cyclopentadien)hydridocobalt-Bildung: Es werden sowohl die Co-H-Valenzschwingungsbande bei 1905- bzw. 1912 cm^{-1} als auch die charakteristische Bande der exo-C-H-Bindung^{[54], [116], [117]} des komplexgebundenen Cyclopentadienringes bei 2726- bzw. 2738 cm^{-1} beobachtet.

Die Reaktion von 85 oder 96 mit C_6H_6 bleibt also auf der Stufe eines 18e-Dien-Hydrido-Cobaltkomplexes <53 bzw. 54> stehen und führt nicht unter " H_2 -Verlust" zur Cp-Verbindung 55 bzw. 56 <siehe aber Schema 59, Seite 110>.

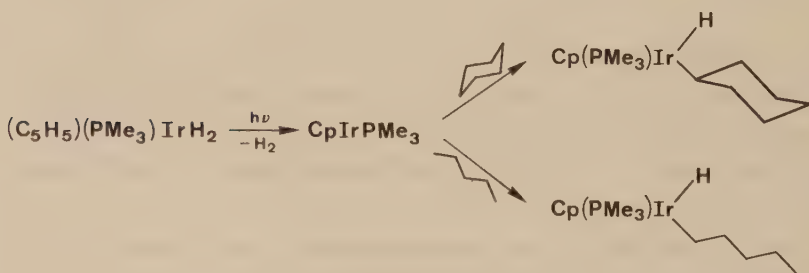
Das Massenspektrum von 54 zeigt kurzzeitig den Molekülpeak bei $m/z = 548$; anschließend erscheint nur noch der $\langle \text{M}^+ - \text{H}_2 \rangle$ -Peak, während bei der entsprechenden DCP-Verbindung 53 der M^+ -Peak auch zu Beginn der Verdampfung nicht auftritt.

Wie außerdem Schema 52 zu entnehmen ist, handelt es sich bei Reaktionsschritt D wiederum <vgl. Schema 40, Seite 88 und Schema 41, Seite 89> um den Bruch einer C-H-Bindung^[118], die sich benachbart zu einer komplexgebundenen Doppelbindung befindet. Über die erste intramolekulare C-H-Aktivierung an einem ungesättigten Kohlenwasserstoff berichteten 1965 J. Chatt und J.M. Davidson^[119] <Schema 53>.



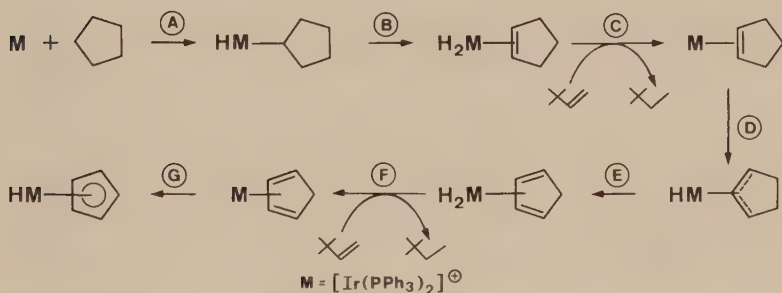
Schema 53: Oxidative Addition von
Naphthalin an Ruthenium.

Mit dem gegenüber Cyclopenten um zwei Wasserstoffatome reicheren Cyclopentan setzen sich 85 und 96 nicht um. Oxidative Additionen von gesättigten Kohlenwasserstoffen sind aber neuerdings bei koordinativ ungesättigten Halbsandwichkomplexen von Rhodium^{120), 121)} und Iridium^{120), 122)} <Schema 54 und 55> sowie von Hydrido-Phosphan-Rheniumkomplexen^{120), 123) - 125)} <Schema 56> bekannt geworden.



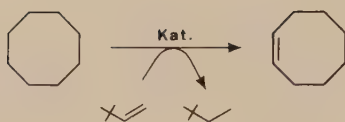
Schema 54: Oxidative Addition von gesättigten
Kohlenwasserstoffen an Iridium-Zentren.

Betrachtet man den Reaktionsschritt D in Schema 52 <Seite 104>, so erkennt man, daß dieser dem Schritt D in Schema 55 entspricht. Schema 55 beschreibt den Reaktionsverlauf der Umsetzung von Cyclopentan mit dem Iridium-Komplex $\langle \text{IrH}_2(\text{Me}_2\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 \rangle \text{BF}_4$, die von R.H. Crabtree et al.^{120), 126)} eingehend untersucht worden ist.



Schema 55: Zur Reaktion von $\langle \text{IrH}_2(\text{Me}_2\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 \rangle \text{BF}_4$ mit Cyclopentan und Neohexen als H_2 -Akzeptor.

Katalytische Dehydrierungen von Cycloalkanen $\langle \text{C}_n\text{H}_{2n}, n = 6, 7 \text{ und } 8 \rangle$ zu den entsprechenden Alkenen an Rhenium $\langle (\text{Ar}_3\text{P})_2\text{ReH}_7, \text{Ar} = p\text{-F-C}_6\text{H}_4, \text{Ph}, p\text{-Me-C}_6\text{H}_4 \rangle$ wurden von H. Felkin et al.¹²⁴⁾ beschrieben. Als Wasserstoff-Akzeptor fungiert Neohexen <3,3-Dimethyl-1-buten>. Für den Übergang Cyclooctan $\rightarrow$ Cycloocten wurden bis zu 9 TON bei $+80^\circ\text{C}$ nachgewiesen¹²⁴⁾ <Schema 56>.



Kat.-Vorst. = $[(p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_2\text{ReH}_7$,

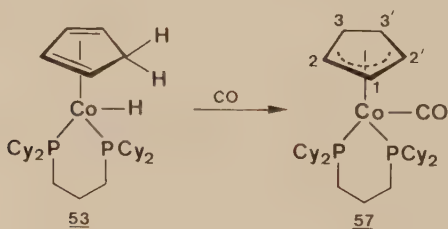
TON = 1.6 bei +30°C

9.0 bei +80°C

innerhalb von 10 min.

Schema 56: Rhenium-katalysierte Dehydrierung von Cyclooctan zu Cycloocten.

Die Reaktion des dunkelbraunen Dien-Hydrido-Komplexes 53 mit Kohlenmonoxid führt unter Übertragung des an Cobalt gebundenen Wasserstoffs auf den Fünfringliganden zu dem gelben 18e- π -Allyl-Komplex 57 <Schema 57>.

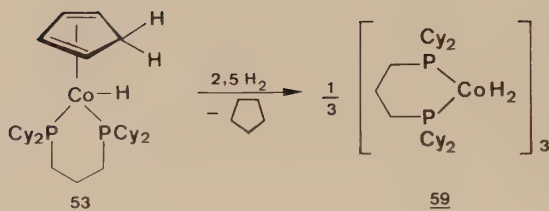


Schema 57: Umsetzung des Hydrido-Dien-Komplexes 53 mit CO zum Allylkomplex 57.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der nur mäßig löslichen neuen Carbonyl-Cobaltverbindung 57 zeigt große Ähnlichkeit mit dem von $\text{DCPECo}(\text{CO})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)^{+1}$. Das Signal des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe, deren Schwingungsbande im IR-Spektrum bei 1896 cm^{-1} ($50\mu\text{-THF-Lösung}$) liegt, erscheint im $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR-Spektrum äußerst schwach bei $\delta = 210.9\text{ ppm}$ (-80°C ; $\text{d}_6\text{-Toluol}$; 75.5 MHz). Die bei einer Meßtemperatur von $+40^\circ\text{C}$ ermittelten Signale bei $\delta = 71.5\text{ ppm}$ (d; C1), $\delta = 55.1\text{ ppm}$ (d; C2, C2') und $\delta = 31.8\text{ ppm}$ (t; C3, C3') können den Fünfringligandkohlenstoffatomen (Bezifferung der C-Atome siehe Schema 57) zugeordnet werden (weitere Daten siehe experimenteller Teil, Seite 232).

Die Carbonylierung von 53 bleibt also auf der Stufe des Monocarbonyl-Komplexes 57 stehen und führt nicht unter Verlust des Fünfringliganden zu einer weiteren CO-Aufnahme, wie dies bei der Umsetzung von $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_{13})$ (16) mit CO beobachtet wird (siehe Kapitel 2.3., Schema 9, Seite 22). Auch entsteht aus 53 und 2 Mol CO nicht Cyclopentadien und $\text{DCPPCoH}(\text{CO})_2$ (58), das man bei der Umsetzung von $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) mit Kohlenmonoxid erhält (siehe Kapitel 5., Gleichung 6, Seite 44).

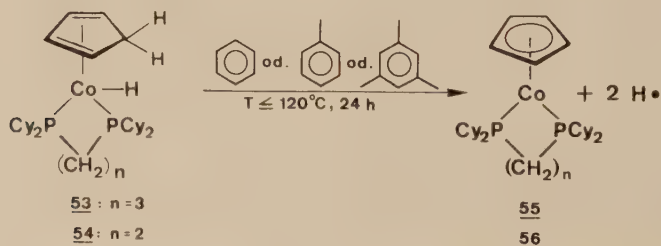
Setzt man den Dien-Hydrido-Komplex 53 mit Wasserstoff um, so erhält man neben Cyclopentan eine dunkelblaue Verbindung in 89 %iger Ausbeute. Bei dieser handelt es sich um den vermutlich mehrkernigen Hydrido-Komplex 59 ($\nu(\text{Co-H}): 1922\text{ cm}^{-1}$) (Schema 58), der z.B. auch durch Umsetzung von $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_{13})$ (16) mit H_2 im Überschuß erhältlich ist (vgl. Kapitel 4., Schema 16, Seite 35).



Schema 58: Hydrogenolyse von 53.

Auf Grund der Schwerlöslichkeit von 59 ist keine kryoskopische Molmassenbestimmung wie bei der analogen Verbindung $\langle \text{DCPECoH}_2 \rangle_3$ (60)^{11, 13, 14} möglich, und auch das Massenspektrum gab keinen Aufschluß über das Molekulargewicht, da nur Zersetzungsprodukte von 59 nachgewiesen werden konnten.

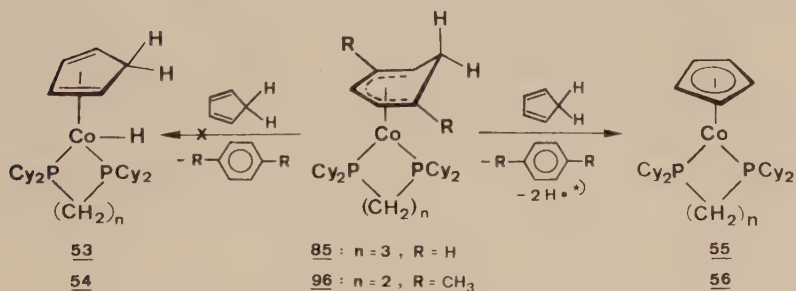
Die Thermolyse der dunkel- bzw. rotbraunen Dien-Hydrido-Komplexe 53 oder 54 in Mesitylen, Benzol oder Toluol führt in bis zu 76 %iger Ausbeute zu den orangefarbenen Halbsandwich-Verbindungen 55 bzw. 56 (Schema 59).



Schema 59: Thermolyse von 53 bzw. 54.

Die IR-Spektren von 55 und 56 sind in dem in Frage kommenden Bereich durch die Äquivalenz der C-H-Schwingungen des Fünfringliganden gegenüber den IR-Spektren der Dien-Komplexe 53 und 54 bandenärmer und zeigen nur noch die typische Bande bei 3100 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H}_{\text{ar}}$)).

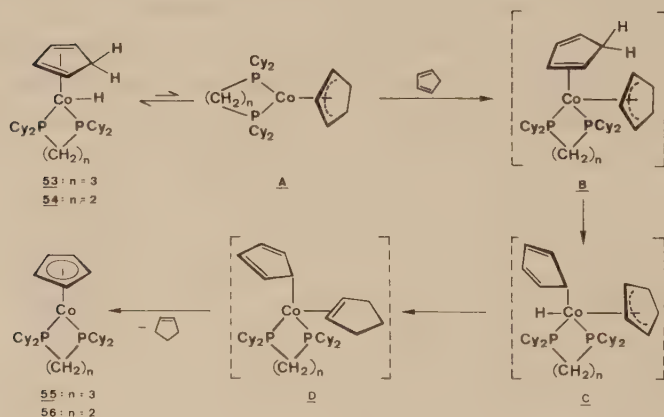
Des weiteren sei darauf hingewiesen, daß die 18e-Halbsandwich-Komplexe 55 bzw. 56 auch aus $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)$ (85) bzw. $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Me}_2)$ (96) und 1,3-Cyclopentadien im Überschuß hergestellt werden können <Schema 60>. Die Verwendung von Cyclopentadien anstelle von Cyclopenten bewirkt also die Bildung von CpCo-Einheiten.



Schema 60: Reaktion von 85 bzw. 96 mit CpH.

*> Über den Verbleib des Wasserstoffs kann bislang nichts ausgesagt werden.

In einem gesonderten Experiment konnte gezeigt werden, daß die η^4 -Dien-Hydrido-Cobaltkomplexe 53 und 54 mit Cyclopentadien zu dem Halbsandwich-Komplexen 55 bzw. 56 reagieren. Insgesamt ergibt sich also für die Umsetzung von 53 bzw. 54 mit 1,3-Cyclopentadien im Überschuß ein Reaktionsverlauf, der durch Schema 61 wiedergegeben ist.



Schema 61: Zur Reaktion von 53 bzw. 54 mit 1,3-Cyclopentadien.

Zunächst wird das 1,3-Cyclopentadien an das vierfach koordinierte Cobalt der 16e-Spezies A η^4 -gebunden, woraus sich B ergibt. Dabei wird angenommen, daß reagierendes A im Gleichgewicht mit der 18e- η^4 -Dien-Hydrido-Verbindung <53 bzw. 54> steht, in der das Cobalt fünffach koordiniert

vorliegt. Sechsfach koordiniert ist das Cobalt in der Spezies C, die sich durch Insertion des Zentralatoms in die C-H-Bindung der Methylengruppe des Diolefins bildet. Übertragung des am Cobalt gebundenen Wasserstoffs auf den η^5 -gebundenen Cyclopentenyl-Liganden und Freisetzung des dadurch entstehenden π -gebundenen Cyclopentens ergibt die Bisphosphan(cyclopentadienyl)cobalt-Komplexe 55 und 56.

Man erkennt, daß der Fünfringligand der Cp-Cobalt-Bisphosphan-Verbindung 55 oder 56 vom im Überschuß eingesetzten 1,3-Cyclopentadien stammt. Der ursprüngliche Dien-Fünfring-Ligand von 53 oder 54 konnte gaschromatographisch in Form von Cyclopenten nachgewiesen werden.

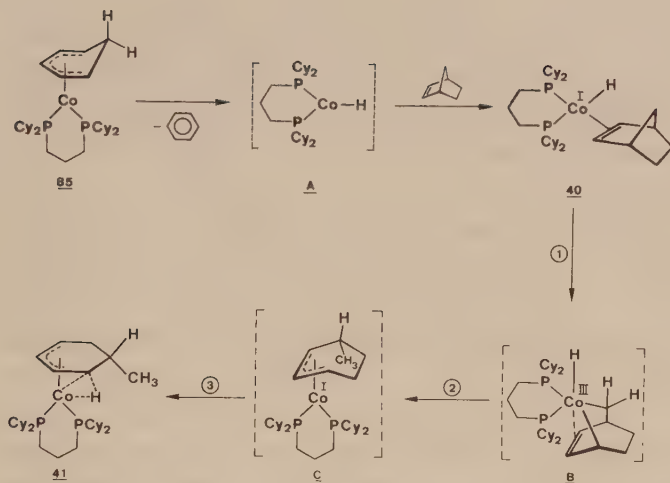
Diese durch Schema 61 beschriebene Reaktion ist also nur bei Anwesenheit des gegenüber dem Cyclopenten deutlich acideren Diolefins 1,3-Cyclopentadien möglich. Damit ist auch erklärt, warum die Umsetzung von $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)$ (85) oder $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96) mit Cyclopenten auf der Stufe von 53 bzw. 54 stehenbleibt, d.h. warum die Dien-Hydrido-Verbindungen 53 und 54 nicht mit Cyclopenten zu Halbsandwich-Komplexen reagieren.

Ein naheliegender Syntheseweg zu 55 ist die Umsetzung von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ^{40), 44)} mit dem Bisphosphan DCP (6), der auch mit anderen chelatisierenden Phosphanen, wie z.B. DCPM (4), DCPE (5)²⁶⁾ und DCPB (7), beschriftet werden kann und zu Bisphosphan(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{CpCoCy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PCy}_2$ ($n = 1 - 4$) führt¹²⁷⁾.

11. Darstellung von Bisphosphan- π -Allyl-Cobaltkomplexen
unter C-C-Bindungsbruch des reagierenden Olefins

Einen ungewöhnlichen Reaktionsverlauf nimmt die Umsetzung von $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) mit dem bicyclischen Olefin Norbornen. Man erhält nicht wie mit Ethen <siehe Schema 36, Seite 77> einen Bisphosphan- σ -Alkyl- π -Olefin-Cobaltkomplex, sondern das Bicyclo<2.2.1>hepta-2-en reagiert unter C-C-Bindungsbruch mit der DCPPCoH -Einheit zu einer $18e\text{-}\eta^4$ -Allylverbindung. Der rote <5-Methyl(η^4 -cyclohexenyl)>cobaltkomplex 41 <Schema 62> fällt bei der Reaktion in 45 %iger Ausbeute an. Als isolierbares Zwischenprodukt entsteht ein bis dato nicht vollständig charakterisierter blauvioletter Komplex, dem möglicherweise die Struktur 40 zugeordnet werden kann; er zeigt im IR-Spektrum eine Co-H-Valenzschwingungsbande bei 1902 cm^{-1} .

Der weitere mögliche Reaktionsverlauf ist ebenfalls in Schema 62 skizziert. Er beginnt mit der oxidativen Insertion des Cobalts in die C1-C7-Einfachbindung des Norbornens ① unter Bildung von B, das seinerseits unter reduktiver Eliminierung ② und Isomerisierung ③ zu der roten Verbindung 41 reagiert. Diese Reaktionsfolge ① - ③, die eine bis dato beim Norbornen nicht bekannte Metall-induzierte C-C-Einfachbindungs-Spaltung beinhaltet, läuft in THF bei Raumtemperatur langsam, bei erhöhter Temperatur innerhalb weniger Stunden ab.



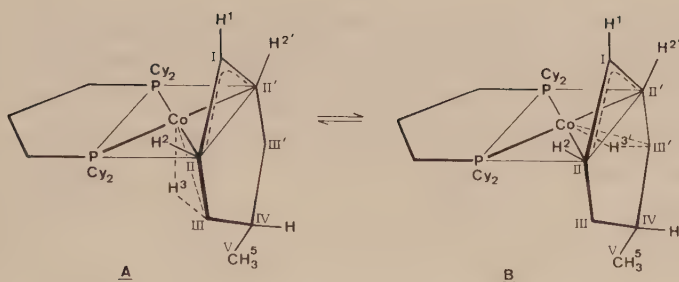
Schema 62: Zur Reaktion von DCPPCoH-Einheiten mit Norbornen.

Die Charakterisierung von 41 erfolgte u.a. mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bei -30°C . Dem $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR-Spektrum $\langle \text{d}_6\text{-THF}; 75.5 \text{ MHz} \rangle$ sind neben den Signallagen der Kohlenstoffatome des Chelatliganden DCP (6) folgende zu entnehmen $\langle$ Bezifferung der C-Atome siehe Schema 63, Seite 117 $\rangle$: $\delta = 87.3 \text{ ppm}$ $\langle \text{d}; \text{CI} \rangle$, $\delta = 58.0 \text{ ppm}$ $\langle \text{d}; \text{CII}, \text{CII}' \rangle$, $\delta = 35.1 \text{ ppm}$ $\langle \text{t}; \text{CIII}, \text{CIII}' \rangle$, $\delta = 26.2 \text{ ppm}$ $\langle \text{d}; \text{CIV} \rangle$ und $\delta = 21.8 \text{ ppm}$ $\langle \text{q}; \text{CV} \rangle$ $\langle$ weitere Daten siehe experimenteller Teil, Seite 243 $\rangle$.

Die Verbindung 41 besitzt eine rote Farbe, die sie schon optisch als "nicht einfachen" Bisphosphan(η^3 -cyclohexenyl)cobalt-Komplex ausweist. 16e-Bisphosphan(η^3 -allyl)-cobaltkomplexe haben nämlich nach allen Erfahrungen in der Regel eine dunkelblaue oder dunkelgrüne Farbe <siehe z.B. Kapitel 3.1., Seite 16>.

Die Röntgen-Strukturanalyse <siehe Abbildung 17, Seite 118> bestätigte die Vermutung, daß 41 über ein agostisches Wasserstoffatom⁷²³ verfügt und damit der auf einem anderen Syntheseweg dargestellten strukturverwandten 18e-Verbindung $\text{DCPECo}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_9) \text{ (43)}$ <siehe Schema 26, Seite 58 und Abbildung 16, Seite 85> an die Seite zu stellen ist. Dieses ebenso wie in 43 vorhandene agostische Wasserstoffatom konnte in 41 mittels der ^{13}C -NMR-Spektroskopie bei -30°C anhand der Kopplungskonstanten $^1\text{J}(^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H})$ nicht nachgewiesen werden.

Das zentrale Cobaltatom ist fünffach koordinert. Vier Koordinationsstellen werden anteilig von den beiden Phosphoratomen des Chelatliganden DCP (6) und den Kohlenstoffatomen der π -Allylgruppe des Sechsringliganden besetzt. Die Belegung der fünften Koordinationsstelle erfolgt durch das dieser π -Allylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom CIII <CIII'> und den agostischen Wasserstoff H3 <H3'>. In Lösung liegen jedoch zwei Strukturen A und B vor <Schema 63>, in denen das Cobaltatom in Hinblick auf die NMR-Zeitskala sehr schnell die Bindungsbeziehung zu den beiden der π -Allylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome CIII und CIII' sowie den endo-Wasserstoffatomen H3 und H3' wechselt <flipping>.



Schema 63: Strukturdynamisches Verhalten von 41.

Dementsprechend zeigt das $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ -NMR-Spektrum nur ein einziges Signal bei $\delta = 41.6 \text{ ppm}$ (d_a -Toluol; 32.4 MHz). Eine zusätzliche Bestätigung (siehe auch $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR-Daten auf Seite 115) erfährt die durch den flipping-Mechanismus in Lösung symmetrisch erscheinende Molekülstruktur durch das $^1\text{H}(^{31}\text{P})$ -NMR-Spektrum. Für die an die Ringkohlenstoffatome des Methylcyclohexenylliganden gebundenen Protonen H2 und H2' (Bezifferung der H-Atome siehe Schema 63) erscheint im $^1\text{H}(^{31}\text{P})$ -NMR-Spektrum bei $+27^\circ\text{C}$ nur 1 Signal bei $\delta = 3.81 \text{ ppm}$ (d_a -Toluol; 400.1 MHz). Bei $\delta = -0.66 \text{ ppm}$ ist ein breites Signal zu erkennen. Es handelt sich bei diesem um das Mittelwertsignal des endo-Protons H3 und H3', d.h. des in beiden Strukturen A und B vorhandenen agostischen Wasserstoffs. Das Signal der Protonen der Methylgruppe erscheint bei $\delta = 0.90 \text{ ppm}$ (d; H5) und das von H1 als Triplet bei $\delta = 5.02 \text{ ppm}$. Die Signale der restlichen drei Ringprotonen werden von denen der Protonen des Chelatphosphans 6 überlagert.

Die Kristallstruktur der $\langle 5\text{-Methyl}(\eta^4\text{-cyclohexenyl}) \rangle$ -cobaltverbindung 41 (Abbildung 17) unterstützt den auf Seite 115 skizzierten Reaktionsverlauf. Die Methylgruppe des Sechsringliganden befindet sich in der 5-endo-Position, d.h. auf der dem Cobalt zugewandten Seite des η^4 -Cyclohexenylliganden.

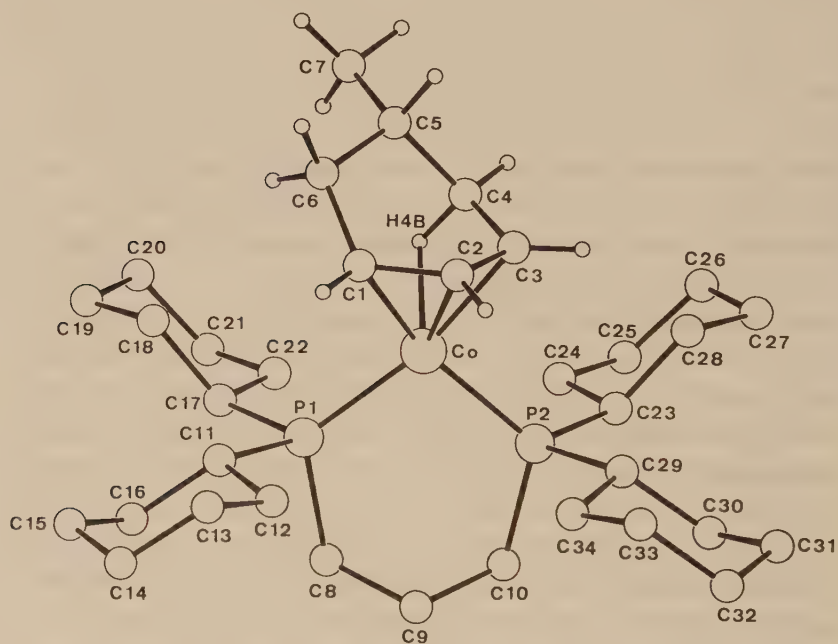
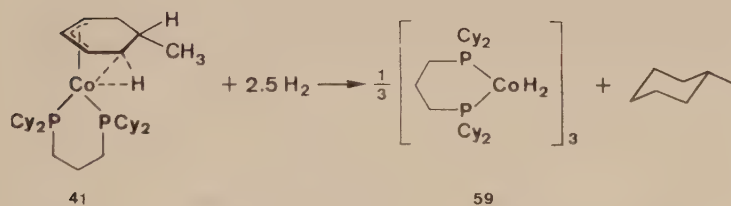


Abbildung 17: Molekülstruktur von $\text{DCPPCo}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7\text{Me})$ (41) im Kristall.

Die Hydrogenolyse von 41 <Schema 64> bestätigt durch die gaschromatographisch nachweisbare Methylcyclohexan-Bildung die ungewöhnliche Reaktionsweise der Bisphosphanhydridocobalt-Einheit A mit Norbornen, bei der die Ringspannung des Bicyclo<2.2.1>hept-2-ens²² aufgehoben wird. Neben dem Methylcyclohexan entsteht der schon aus Kapitel 4. bekannte dunkelblaue mehrkernige Hydridokomplex <DCPPCoH₂>₃ (59).



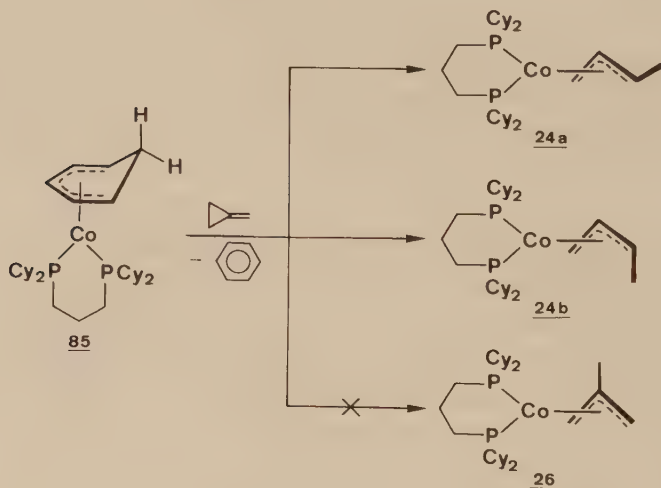
Schema 64: Hydrogenolyse von DCPPCo(η^4 -C₆H₈Me) (41).

Ebenfalls zur Aufhebung der Ringspannung führt die Reaktion der roten labilen Cyclohexadienylverbindung DCPPCo(η^5 -C₆H₇) (85) mit *exo*-Methylencyclopropan. Die unter "Retro"-Hydrocobaltierung und C-C-Bindungsbruch verlaufende Reaktion führt in 62 %iger Ausbeute zu den η^3 -Crotyl-Isomeren 24a und/oder 24b <Schema 65, nächste Seite>.

Massenspektrometrisch läßt sich der Molekülpeak <m/z = 550> nachweisen; anhand des IR-Spektrums ist jedoch nicht entscheidbar, welches der beiden Isomeren 24a oder 24b vorliegt.

Das dritte denkbare Isomere, die Methallylverbindung 26 wird nicht gebildet, wie ein Vergleich des IR-Spektrums mit dem des nach Schema 12, Seite 26 aus der Cobalt(-I)-Verbindung 25 dargestellten Bisphosphan(η^3 -methallyl)cobalt-Komplexes 26 zeigt.

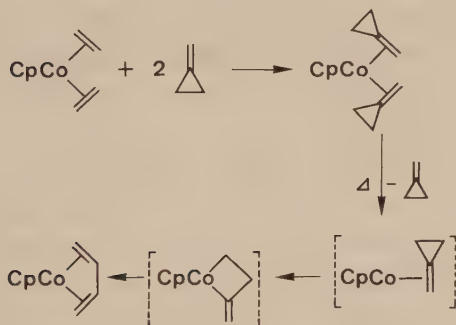
Sollte es sich bei dem dunkelblauen Produkt um ein Gemisch aus 24a und 24b handeln, so besteht die Hauptkomponente vermutlich aus dem stabileren Isomeren 24a. Da diese Verbindung wie alle anderen Bis(dicyclohexylphosphino)propan-Cobaltkomplexe schwerlöslich ist, waren NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht möglich.



Schema 65: Darstellung von $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Me})$ (24).

Bei der nach Schema 65 analogen Umsetzung der Edukte $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96) und *exo*-Methylen-cyclopropan erhält man nicht einen 16e-DCPE(η^3 -crotyl)cobaltkomplex, sondern ein zähes rotes Öl als Produkt, das nicht charakterisiert werden konnte.

Eine ebenfalls unter C-C-Bindungsbruch im *exo*-Methylen-cyclopropan verlaufende Reaktion war bereits 1984 von P. Binger et al.¹²³³ publiziert worden. Aus dem von K. Jonas synthetisierten $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ^{433, 44} und *exo*-Methylen-cyclopropan erhält man u.a. den in einem US-Patent¹²³⁷ 1962 erstmals beschriebenen Komplex $\text{CpCo}(\eta^4\text{-Butadien})$ <Schema 66>.



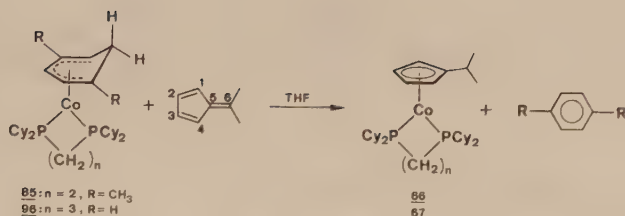
Schema 66: Zur Reaktion von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit *exo*-Methylen-cyclopropan.

12. Synthese von Bisphosphan- (isopropylcyclopentadienyl)cobalt-Komplexen

Im vorausgegangenen Abschnitt 11. wurde über den C-C-Bindungsbruch in gespannten Olefinen berichtet, der durch DCPPCoH-Einheiten ausgelöst wird. Reaktionsprodukte sind $16e-\pi$ -Allylkomplexe bzw. ein π -Allylkomplex mit agostischem Wasserstoffatom.

Diese Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten können sich aber auch bei bestimmten Olefinen durch Metallwasserstoffaddition an eine Doppelbindung unter Ausbildung eines $18e$ -Cyclopentadienylkomplexes stabilisieren. So erhält man bei der Reaktion von $DCPPCo(\eta^5-C_5H_7)$ (85) oder $DCPECo(\eta^5-C_5H_5Me_2)$ (96) mit 6,6-Dimethylfulven die gelb-beigefarbenen Halbsandwich-Komplexe $DCPPCo(CpPr^i)$ (66) bzw. $DCPECo(CpPr^i)$ (67). Das Cobaltatom der Bisphosphanhydridocobalt-Einheit wird also zunächst an das Kohlenstoffatom C5 gebunden und der Wasserstoff an das Kohlenstoffatom C6 des Fulvens. Anschließend geht das am Cobalt η^1 -koordinierte 5-Isopropyl-1,3-Cyclopentadien in einen η^5 -koordinierten Fünfringliganden über <Schema 67>.

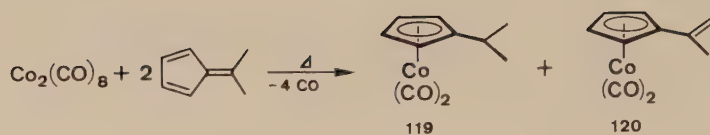
Die Reaktion führt also zu den am Cp-Ring durch die Isopropylgruppe substituierten Verbindungen 66 ($M^+ = 602$) und 67 ($M^+ = 588$) <Ausbeute max. 79 % d.Th.>, deren Stammverbindungen die Cyclopentadienyl-Komplexe 55 und 56 sind.



Schema 67: Darstellung der Bisphosphan(isopropyl-cyclopentadienyl)cobalt-Komplexe 66 und 67.

Das IR-Spektrum von 66 oder 67 zeigt keine Co-H-Valenzschwingungsbande im Bereich um 1900 cm^{-1} ; auch gibt es keine Hinweise auf freie Doppelbindungen. Für die Isopropylgruppe erscheinen zwei Banden bei 1380- und 1360 cm^{-1} , und für den Fünfringliganden wird eine Bande bei 3092 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H}_{\text{ar}}$) beobachtet.

Bis heute sind nur wenige Reaktionen von 6,6-Dimethylpentafulven mit cobalthaltigen Übergangsmetallkomplexen bekannt^{130, 131}. Die beispielsweise in Schema 68 gezeigte und unter Olefin-Disproportionierung verlaufende Umsetzung mit Dicobaltoctacarbonyl ergibt als Reaktionsprodukte neben Kohlenmonoxid die Halbsandwichkomplexe 119 und 120 in 77 %iger Gesamtausbeute^{130, 131}.

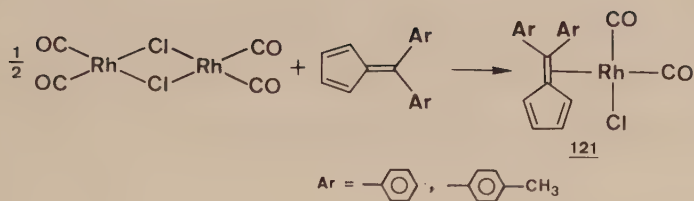


Schema 68: Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
mit 6,6-Dimethylpentafulven.

Die dunkelroten bis +140°C stabilen und als Öle isolierbaren Produkte 119 und 120 werden dabei ebenso wie bei der Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit 6,6-Diethylfulven im Verhältnis 1 : 1 gebildet <Gesamtausbeute 60 % d.Th.>^{130), 131)}.

Der Fünfringligand ist bei diesen Cobalt(I)-Verbindungen genau wie in 66 und 67 an das Cobalt η^5 -gebunden; diese η^5 -Koordination wurde von E.O. Fischer und B.J. Weimann¹³²⁾ auch für den Fünfring des Produktes postuliert, das bei der Umsetzung von CoCl_2 mit Isopropylgrignard und 6,6-Dimethylfulven unter Photolysebedingungen und anschließender Luftsauerstoffoxidation entstand und als Cobalt(III)-Hexafluorophosphat-Salz ausgefällt wurde.

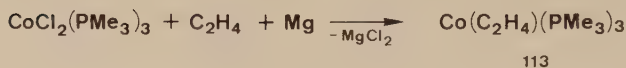
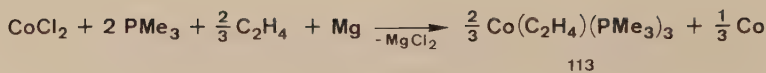
Im Unterschied dazu entstehen bei der Reaktion des Zweikernkomplexes $\langle \text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl} \rangle_2$ mit 6,6-Diarylpentafulvenen <Aryl = Phenyl, p-Tolyl> einkernige blaue, quadratisch planare Komplexe des Typs 121, bei denen die exocyclische Doppelbindung des Pentafulvens an das Rhodium η^2 -gebunden ist <Schema 69>. Setzt man als Olefine 6,6-Alkylpentafulvene ein, so kommt es zur Polymerisation dieser Kohlenwasserstoffe^{130), 131)}.



Schema 69: Reaktion von $\langle \text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl} \rangle_2$
mit 6,6-Diarylpentafulven.

13. Bis(ditert.-butylphosphino)propan(ethen)cobalt,
der erste metallorganische 15e-Cobalt(0)-Komplex

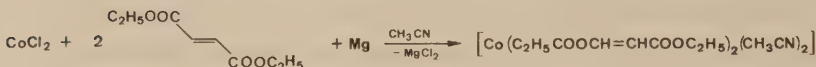
Bei den bis dato bekannten Phosphan-Monoolefin-Komplexen des Cobalts handelt es sich ausnahmslos um 17e-Komplexe, d.h. um Cobalt(0)-Verbindungen, die neben einem Monoolefinliganden drei Phosphanliganden enthalten. Um die Chemie der Tris(trimethylphosphan)monoolefincobaltkomplexe haben sich insbesondere H.-F. Klein und Mitarbeiter verdient gemacht. Die beiden Zugänge zu Tris(trimethylphosphan)(ethen)cobalt (113) sind in Schema 70 gezeigt^{134), 135)}.



Schema 70: Darstellung von
Tris(trimethylphosphan)(ethen)cobalt (113).

Der Ethencobalt(0)-Komplex 113 wurde durch Reduktion von CoCl_2 mit Magnesium in Gegenwart von Ethen erhalten, während die 1975 von A. Yamamoto et al.¹³⁶ publizierte Synthese des $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (114) von $\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})_3$ ausgeht, das mit Triphenylphosphan und Triethylaluminium oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ umgesetzt wird.

Die Darstellung des 17e-Bis(olefin)cobalt(0)-Komplexes $\langle \text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2 \rangle$ erfolgte mit 77 %iger Ausbeute nach Schema 71¹³⁷.

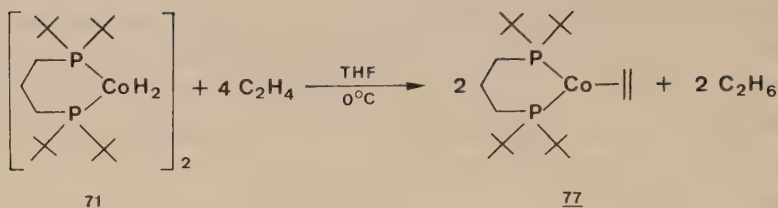


Schema 71: Umsetzung von CoCl_2 mit Fumarsäure-
diethylester und Magnesium in Acetonitril.

Phosphan-Monoethen-Übergangsmetall(0)-Komplexe sind auch von den Metallen der Nickeltriade <Nickel, Palladium und Platin> bekannt, nämlich $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)^{138)}$, $\text{DCPENi}(\text{C}_2\text{H}_4)^{139)}$, $\text{DCPPNi}(\text{C}_2\text{H}_4)^{140)}$, $(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)^{139)}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)^{139)}$ sowie $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)^{140)}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)^{141)}$.

Weiterhin existiert neben den obengenannten Cobalt-Verbindungen 113 und 114 u.a. eine Monoethen-Hydrido-Verbindung, das $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CoH}(\text{C}_2\text{H}_4)$, d.h. ein 18e-Komplex. Dieser liegt aber mit der 16e-Ethen-Verbindung im Gleichgewicht vor¹⁴²⁾. Es handelt sich also um zwei Cobalt(I)-Verbindungen im Unterschied zu den obengenannten Komplexen, deren Zentralatome in der Oxidationsstufe 0 vorliegen.

Den ersten 15e-Cobalt(0)-Komplex, das Bis(ditert.-butylphosphino)propan(ethen)cobalt (77), erhielt ich durch Umsetzung des dunkelroten Hydrido-Komplexes 71 in THF bei Raumtemperatur mit Ethen unter Normaldruck in Form rotgelber, glänzender Kristalle mit 75 %iger Ausbeute. Diese Reaktion <Schema 72> verläuft unter Aufnahme von zwei Ethen-Molekülen pro Cobalt. Eines der beiden Ethenmolekel wird am zentralen Cobalt π -gebunden, das andere übernimmt die zwei Wasserstoffe der "DBu⁺PPCoH₂"-Einheit und wird als Ethan freigesetzt.



Schema 72: Darstellung von 77 ausgehend von 71.

Die Strategie, um zu diesem elektronisch ungesättigten Einkern-Komplex 77 zu gelangen, besteht also erstens im Austausch der Isopropylgruppen im Chelatphosphan gegen die sterisch noch anspruchsvolleren tertiären Butylgruppen und zweitens aus dem Einsatz des dimeren Hydridocobaltkomplexes 71 als Edukt anstatt eines hydrocobaltierten Arens <siehe z.B. $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (86) $\rightarrow$ 68, Kapitel 8.>, das mit dem Chelatliganden Bis(ditert.-butylphosphino)propan (12) bis dato auch nicht existiert. Die Anbindung eines zweiten Ethenmoleküls an das Cobalt und damit die Ausbildung eines σ -Ethyl- π -Ethen-Komplexes <siehe 68> wird also auf diese Weise unterbunden.

Der Unterschied der beiden Reaktionen <86 $\rightarrow$ 68, Schema 36, Seite 77 und 71 $\rightarrow$ 77, Schema 72> besteht also darin, daß bei der Reaktion von 1 Mol 86 mit Ethen unter Freisetzung von Benzol 2 Mol des Olefins aufgenommen werden, während bei der Umsetzung von 71 mit 2 Äquivalenten Ethen nur ein Ethenmolekül an Cobalt gebunden wird und das zweite zur Entfernung des Hydridwasserstoffs in Form von Ethan freigesetzt wird <s.o.>.

Die Kristallstruktur des paramagnetischen Komplexes 77, der ein magnetisches Moment von annähernd einem ungepaarten Elektron¹⁴³⁾ zeigt, ist aus Abbildung 18 zu ersehen. Erkennbar ist die nahezu kugelförmige Gestalt des Moleküls 77 und die Abschirmung des Cobaltatoms durch die raumerfüllenden tertiären Butylgruppen und des π -gebundenen Ethens, die den Eintritt eines zweiten Ethenmoleküls oder auch die Spinpaarung auf dem Wege der Dimerisation nicht zulassen.

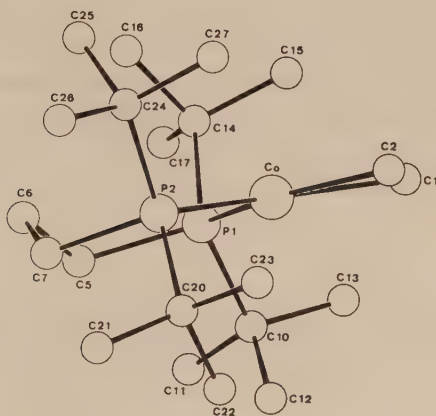


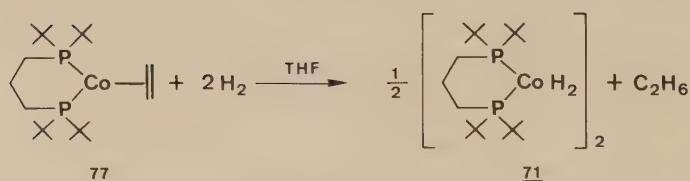
Abbildung 18: Molekülstruktur von
DBu⁺PPCo(η^2 -C₂H₄) (77) im Kristall.

Die Molekülmasse von 77 von $m/z = 419$ konnte massenspektrometrisch bestätigt werden; das IR-Spektrum

<-60°C, -40°C, -30°C, +20°C; KBr> enthält jedoch merkwürdigerweise keine Hinweise auf olefinische C-H-Valenzschwingungen.

Der Versuch, den rotgelben 15e-Ethen-Komplex 77 mit Lithium <Kalium¹⁴⁴> in THF bei 0°C zu einem 16e-Co(-I)-Komplex zu reduzieren, führt zwar zu einer grünblauen Lösung, deren Farbe schon von anderen 16e-Chelatphosphan-Cobalt-Komplexen bekannt ist, jedoch ließen sich bislang keine Kristalle der Cobalt(-I)-Verbindung abscheiden.

Setzt man den rotgelben 15e-Ethenkomplex 77 mit Wasserstoff um, so erhält man unter Freisetzung des Ethenliganden als Ethan den schon in Kapitel 4. beschriebenen dunkelroten, dimeren Hydridokomplex 71 in 65 %iger Ausbeute <Schema 73>.



Schema 73: Reaktion von 77 mit Wasserstoff.

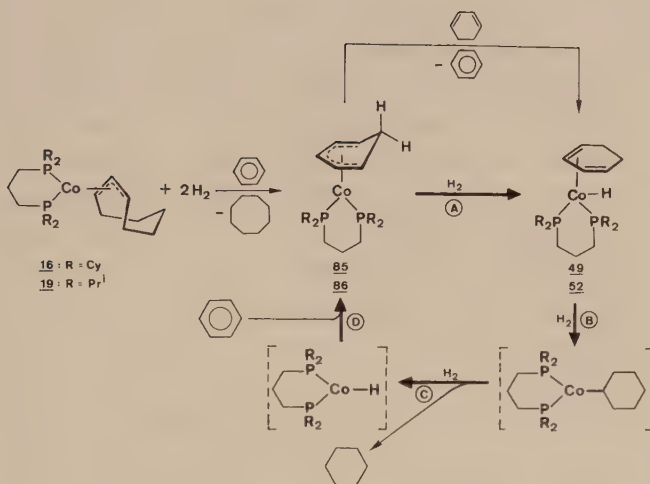
Die beiden paramagnetischen Bis(ditert.-butylphosphino)-propan-Cobaltverbindungen 71 und 77 können also wechselseitig ineinander überführt werden. Reaktionsprodukt

ist entweder eine Verbindung, die einen π -gebundenen Ethenliganden oder zwei Wasserstoffatome pro Cobalt enthält. Ein Komplex, der sowohl Ethen als auch Wasserstoff als Liganden besitzt, d.h. eine diamagnetische 16e-Monoethenhydrido-Cobaltverbindung (vgl. $18e-(Ph_3P)_3CoH(C_2H_4)^{142}$), Seite 127> ist nicht zu erhalten.

14. Cobalt-katalysierte Olefin- und Arenhydrierungen

Von den beschriebenen blauvioletten 16e-Bisphosphan-Allyl- oder roten 18e-Bisphosphan-Cycloalkadienyl-Cobaltkomplexen sind die Verbindungen $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)_3$ (16), $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)_3$ (19), $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7)$ (83), $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96) und $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) für die Arenhydrierung bei Temperaturen bis zu -30°C geeignet. Die Umsatzzahlen $\langle\text{TON}\rangle$ bei den nicht standardisierten Versuchsbedingungen $\langle\text{Verhältnis Katalysator : Aren} = 1 : 50 \text{ bis } 1 : 3111\rangle$ liegen zwischen 2 und 103 bei Reaktionszeiten von 1/2 h bis zu 72 Stunden $\langle\text{siehe Tabelle 7, Seite 137 und Tabelle 8, Seite 139}\rangle$.

Die turnover number/h für die katalytische Hydrierung von Benzol bei Raumtemperatur und Normaldruck unter Einsatz von $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85), deren Reaktionsverlauf in Schema 74 exemplarisch für die im folgenden beschriebenen Arenhydrierungen dargestellt ist, beträgt ca. 4 $\langle 6 \text{ h} \rangle$ bis 1 $\langle 48 \text{ h} \rangle$ und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die Umsatzzahlen der von E.L. Muetterties et al.¹⁴⁵⁾ 1976 beschriebenen Benzolhydrierung mit den Allylcobaltkomplexen $\langle(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}\rangle_3\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$, $\langle(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}\rangle_3\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ oder $\langle(\text{CH}_3)_3\text{P}\rangle_3\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ als Katalysator-Vorstufen.



Schema 74: Cobalt-katalysierte Benzolhydrierung an DCPPCoH- bzw. DPrⁱPPCoH-Einheiten.

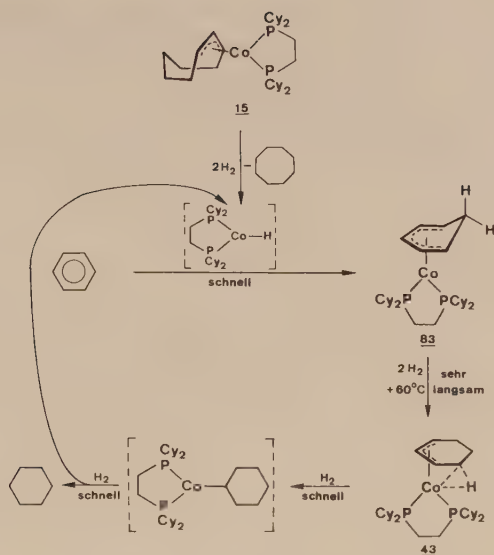
Das "Katalysator" 85/Benzol-Verhältnis beträgt bei der oben beschriebenen homogen-katalytischen Hydrierung ca. 1 : 1500, während E.L. Muettterties und Mitarbeiter^{145), 146)} ein Verhältnis von 1 : 100 wählten.

Schema 74 gewährt anhand der isolierbaren 18e-Verbindungen 85, 86 sowie 49 und 52 einen genauen Einblick in die Cobalt-katalysierte Benzolhydrierung. Man erkennt, daß der

Achtringligand des $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5) \quad (16)$ bzw. $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5) \quad (19)$ zunächst als Cyclooctan eliminiert wird. Das Cyclooctan kann gaschromatographisch nachgewiesen werden. Durch diese vor dem eigentlichen Katalyse-Zyklus stattfindende Eliminierung des Achtrings entsteht die eigentliche Katalysator-Spezies, das stark koordinativ ungesättigte $14e\text{-}(\text{R}_2\text{P})_2(\text{CH}_2)_3\text{CoH}$ ($\text{R} = \text{Cy}, \text{Pr}^1$) <über die mögliche Struktur einer solchen $14e$ -Spezies siehe Kapitel 5., Arenhydrocobaltierung, Seite 37/38>.

Dieses reaktive Verhalten steht in Einklang mit den von J.R. Bleek und E.L. Muetterties 1981¹⁴⁷⁾ publizierten Ergebnissen, daß der in der Katalysator-Vorstufe an das Cobalt fixierte Allylligand die Bedingungen der Arenhydrierung nicht übersteht. Die in Schema 74 gezeigte Reaktionsfolge widerlegt damit ebenfalls die über Jahre hinweg von den obigen Autoren vertretene Meinung, daß der η^3 -gebundene Ligand als stabilisierende Gruppe den Katalysator aktiv hält.

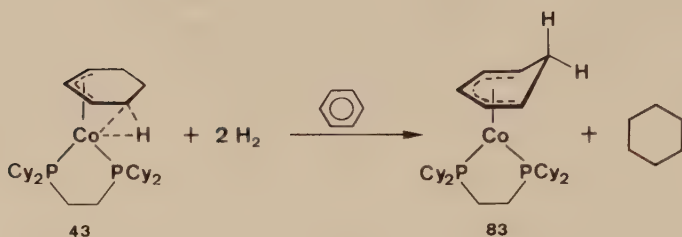
Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei dem in Schema 74 gezeigten Katalysezyklus ist vermutlich Schritt A, d.h. der Übergang der η^3 -Cyclohexadienyl-Verbindung 85 bzw. 86 in den η^4 -Dien-Hydrido-Komplex 49 bzw. 52. Diese Annahme gründet sich darauf, daß die katalytische Hydrierung von Benzol mit $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7) \quad (83)$ als Katalysator-Vorstufe erst ab $+60^\circ\text{C}$ mit ausreichender Geschwindigkeit abläuft¹⁴⁸⁾. Auch für dieses System ist ein Schema 74 sehr ähnlicher Katalysezyklus diskutiert worden <siehe Schema 75>.



Schema 75: Cobalt-katalysierte Benzolhydrierung an DCPECoH-Einheiten.

Unterschiede ergeben sich allerdings bei den gegenüber dem hydrocobaltierten Aren 83 sowie 85 und 86 um zwei Wasserstoffe reicheren Verbindungen 43 sowie 49 und 52. Während 43 eine η^4 -Cyclohexenyl-Verbindung mit agostischem Wasserstoff⁷⁵⁾ darstellt (siehe auch Kapitel 7.2., Schema 26, Seite 58 und Kapitel 8., Abbildung 16, Seite 85), handelt es sich bei den Komplexen 49 und 52 um η^4 -Cyclohexadien-Hydrido-Verbindungen (siehe Kapitel 7.2., Schema 26, Seite 58 und Schema 27, Seite 59).

Dieser Komplex 43 kann unter Hydrogenolysebedingungen bei Raumtemperatur in Benzol in einer stöchiometrischen Reaktion unter Freisetzung des Sechsringliganden als Cyclohexan in den DCPE(η^5 -cyclohexadienyl)cobalt-Komplex (83) überführt werden <Schema 76>¹³⁾, 14).



Schema 76: Hydrogenolyse von 43 in Benzol.

Dies alles legt den Schluß nahe, daß die in Schema 74 mit B, C und D bezeichneten analogen drei Reaktionsschritte bei $+20^\circ\text{C}$ schnell sind, während der Schritt A langsam sein sollte. Eine Optimierung der durch die Katalysatorvorstufe $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (83) katalysierte Benzolhydrierung durch Erhöhung des Wasserstoffdruckes ist nicht möglich, da es dann zur Bildung des katalytisch inaktiven dunkelblauen, trimeren Dihydridocobaltkomplexes $\langle \text{DCPECoH}_2 \rangle_3$ (60) <siehe Kapitel 4., Schema 16, Seite 35> kommt¹³⁾.

Tabelle 7:

Kat.-Vorst.	Aren	Kat.:Ar.	Rkt.-Zt.	TON	TON/h	t
<u>85</u>	Benzol	1 : 1497	48 h	63	1.3	
			6 h	25	4.2	+20°C
<u>16</u>	Benzol	1 : 3111	72 h	103	1.4	+20°C
<u>19</u>	Benzol	1 : 50	24 h	6	0.3	+20°C
<u>16</u>	Toluol	1 : 1059	5 h	23	4.6	+20°C
<u>19</u>	Toluol	1 : 167	72 h	18	0.3	-30°C
<u>16</u>	o-Xylol	1 : 82	24 h	2	0.1	+20°C
<u>19</u>	o-Xylol	1 : 113	72 h	8	0.1	-20°C

Bemerkenswert ist die Hydrierung von Toluol bzw. o-Xylol mit Hilfe der Katalysator-Vorstufe $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)_3$ (19), die bereits bei Temperaturen von -30°C bzw. -20°C <s.u.> und Normaldruck <1 atm.> mit Umsatzzahlen <TON> von 18 bzw. 8 abläuft, während die meisten der bis heute bekannten Übergangsmetallkomplexe die Hydrierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in homogener Lösung erst im Temperaturbereich von 50 - 200°C und bei Drucken um 100 bar katalysieren. So erfolgt die Arenhydrierung mit $\langle (\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)_3\text{RhCl}_2 \rangle_{22}^{148}$ und $\langle (\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}(\mu\text{-H})_2(\mu\text{-Cl})\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2 \rangle\text{Cl}^{149}$ als Katalysatoren bei 50°C und 50 atm. . Die maximal 10 Minuten anhaltende Nickel-katalysierte Hydrierung von Toluol zu

Methylcyclohexan <Kat.-Vorst. = $(C_6F_5)_2Ni(C_6H_5Me)$ > wird bei 25°C und 100 atm. H_2 durchgeführt¹⁵⁰⁾.

Es ist sogar zu empfehlen, die mittels 19 homogenkatalysierte Toluol- bzw. o-Xylol-Hydrierung bei tiefen Temperaturen durchzuführen, da es bei +20°C zur Konkurrenz zwischen der Hydrierung und der Bildung des katalytisch inaktiven zweikernigen Komplexes $\langle (DPr^1PPCo)_2(\mu, \eta^3:\eta^3-C_6H_5Me) \rangle$ bzw. $\langle (DPr^1PPCo)_2(\mu, \eta^3:\eta^3-C_6H_4Me_2) \rangle$ kommt <siehe Kapitel 6., Zweikernkomplexe mit Arenbrücken, Seite 47ff.>. So beträgt die turnover number für die katalytische Hydrierung von Benzol mit $DCPPCo(\eta^3-C_6H_5)$ (16) als Katalysator-Vorstufe bei +20°C 103 <72 h>, während sich bei Einsatz von $DPr^1PPCo(\eta^3-C_6H_5)$ (19) nur eine Umsatzzahl von 6 <24 h> ergibt, obwohl das "Katalysator"/Benzol-Verhältnis bei 19 gegenüber dem bei 16 um den Faktor 62 größer gewählt wurde <siehe Tabelle 7>.

Zur Stereochemie der Arenhydrierung ist bislang folgendes zu sagen: Sie verläuft stereoselektiv unter cis- H_2 -Addition, so daß aus o-Xylol cis-1,2-Dimethylcyclohexan <siehe Tabelle 7, Seite 137 und Schema 77>, aus Tetralin cis-Decalin und aus Naphthalin neben Tetralin ebenfalls cis-Decalin <siehe Tabelle 8 und Schema 77> mit Umsatzzahlen <TON> von 2 bis 78 entstehen. Diese Beobachtungen stehen mit denen von E.L. Muetterties et al.^{146), 151)-154)} und K. Jonas¹⁵⁵⁾ veröffentlichten Ergebnissen in Einklang.

Kat.-Vorst.	Aren	Kat.:Ar.	Lsgm.	Rkt.-Zt.	TON	TON/h
<u>96</u>	Naphthalin	1 : 84	THF	24 h	52 T 26 D 78 Σ 48 T	3.3
<u>85</u>	Naphthalin	1 : 99	THF	3 h	4 D 52 Σ	17.3
<u>96</u>	Tetralin	1 : 87	---	24 h	18 D	0.8
<u>85</u>	Tetralin	1 : 84	THF	x	5 D	12.0*
<u>85</u>	Anthracen	1 : 98	THF	5 h	16+	3.2

Tabelle 8:

+20°C Reaktionstemperatur

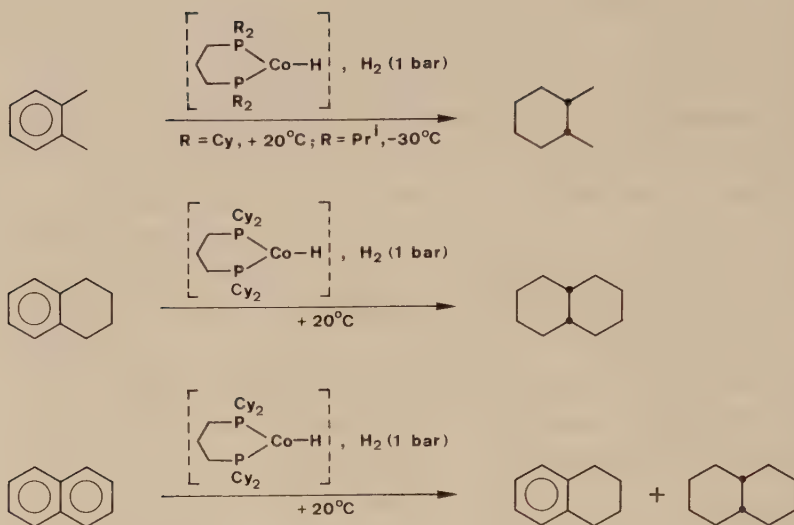
T = Tetralin

D = cis-Decalin

x = 25 min.

* = hochgerechnet

+ = { 2 % 9,10-Dihydroanthracen
2 % 1,2,3,4-Tetrahydroanthracen
83 % 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroanthracen

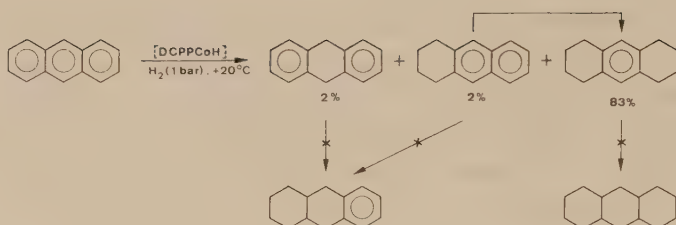


Schema 77: Stereoselektiv verlaufende
Cobalt-katalysierte Arenhydrierungen.

Tabelle 8 ist zu entnehmen, daß die Katalysator-Vorstufe $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96) bei der katalytischen Hydrierung von Naphthalin innerhalb von 24 Stunden Tetralin und cis-Decalin in einem Verhältnis von 2 : 1 liefert. Bei der dreistündigen Naphthalin-Hydrierung mit der Katalysator-Vorstufe $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) findet man ein Tetralin/cis-Decalin-Verhältnis von 12 : 1 und nach 24 h Reaktionszeit eines von 9 : 1 <siehe experimenteller Teil, Seite 293>. Dieses Ergebnis läßt sich nur so deuten, daß

zunächst das Naphthalin zu Tetralin hydriert wird. Erst wenn genügend Tetralin vorhanden ist, tritt dieses als quasi 1,2-disubstituiertes Benzol mit dem Naphthalin in Konkurrenz und wird zu cis-Decalin hydriert. Der Vergleich der Tetralin/cis-Decalin-Verhältnisse bei den 24 stündigen Naphthalin-Hydrierungen zeigt, daß der "DCPECoH"-Katalysator Tetralin offensichtlich leichter zu cis-Decalin hydriert als das "DCPPCoH", denn das Verhältnis beträgt bei ersterem 2 : 1 und bei letzterem 9 : 1 .

Die fünfstündige Hydrierung von Anthracen in THF bei Raumtemperatur und Normaldruck unter Einsatz von $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) $\langle \text{Kat. } 85 : \text{C}_{14}\text{H}_{10} = 1 : 98 \rangle$ führt zu den Produkten 9,10-Dihydroanthracen $\langle 2 \% \rangle$, 1,2,3,4-Tetrahydroanthracen $\langle 2 \% \rangle$ und 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroanthracen $\langle 83 \% \rangle$ $\langle$ siehe Tabelle 8, Seite 139 und Schema 78 $\rangle$. Es entsteht also nicht das cis-syn-cis-Perhydroanthracen, das von E.L. Muetterties et al.¹⁴⁶⁾ beim Einsatz von $\langle (\text{CH}_3\text{O})_3\text{P} \rangle_3\text{Co}(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_5)$ $\langle \text{Kat.} : \text{C}_{14}\text{H}_{10} = 1 : 10 \rangle$ nach einer Reaktionszeit von 49 Stunden und präparativer GC-Auftrennung $\langle 76 \% \rangle$ IR- und MS-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.



Schema 78: Katalytische Hydrierung von Anthracen.

Bei der Verbindung 9,10-Dihydroanthracens bleiben zwei aromatische Benzolringe erhalten, sie wird nicht weiter zum 1,2,3,4,9,10-Hexahydroanthracen hydriert. Das 1,2,3,4-Tetrahydroanthracen <2 %> wird leicht in das 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroanthracen $\Rightarrow$ 83 %> überführt, d.h. kondensierte Aromatensysteme werden leichter hydriert als isolierte, was auch von K. Jonas^{1,2)} für das Paar Naphthalin/Benzol gefunden wurde. Naphthalin läßt sich bei $+20^\circ C$ mit $DCPECo(\eta^5-C_6H_5)$ (83) hydrieren, während die homogen-katalytische Benzol-Hydrierung erst bei $+60^\circ C$ möglich ist.

Auch der bei der Naphthalin-Hydrierung entstehende Überschuß an Tetralin gegenüber cis-Decalin <s.o.> bestätigt diese Selektivität der Bisphosphancobalthydrido-Katalysatoren. Das 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroanthracen kann als ein tetrasubstituiertes Benzol aufgefaßt werden, dessen Hydrierung offenbar viel schwerer zu erreichen ist.

Abschließend hervorzuheben ist die bei -78°C (!) mögliche katalytische Olefinhydrierung durch Einsatz des 16e-Cyclooctenylkomplexes $\text{DPr}^+ \text{PPCo}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{15})$ (19). Etwas genauer untersucht wurde die Hydrierung von Cyclohexen. Das "Katalysator" 19/Cyclohexen-Verhältnis betrug bei einer Umsatzzahl <TON> von 34 ca. 1 : 150 <siehe Tabelle 9>, der prozentuale Cyclohexananteil nach 72 h Reaktionszeit vierundzwanzig.

Nur 1 % Cyclohexan wurde von E.L. Muetterties et al.¹⁴⁶ bei der katalytischen Cyclohexenhydrierung <Kat. : C_6H_{10} = 1 : 100> mit Hilfe des 18e-Komplexes $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}^+\text{Co}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ nach 15 Reaktionsstunden bei Raumtemperatur ermittelt, während 19 - wie gesagt - immerhin Anteile von 24 % $\langle -78^{\circ}\text{C}; 72 \text{ h} \rangle$ und 84 % $\langle -30^{\circ}\text{C}; 24 \text{ h} \rangle$ erzeugt. Die fünfstündige katalytische Cyclohexen-Hydrierung $\langle +20^{\circ}\text{C} \rangle$ bei Einsatz der Katalysator-Vorstufe $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{15})$ (16) erreicht bei einem Katalysator/Olefin-Verhältnis von 1 : 4385 die deutlich größere turnover number von 372, d.h. 74.4 TON/h <siehe Tabelle 9>.

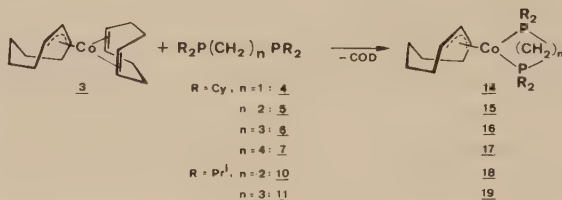
Kat.-Vorst.	Kat.:Ch	Rkt.-Zt.	TON	TON/h	t
19	1 : 152	72 h	34	0.5	-78°C
19	1 : 187	24 h	150	6.3	-30°C
16	1 : 4385	5 h	372	74.4	$+20^{\circ}\text{C}$

Tabelle 9: Katalytische Hydrierung von Cyclohexen = Ch.

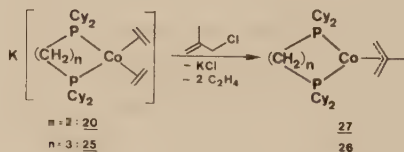
15. Zusammenfassung

I.

a) Aus $(\eta^4\text{-Cyclooctadien})(\eta^5\text{-cyclooctenyl})\text{cobalt}$ (3) und chelatisierenden Bisphosphanen der allgemeinen Formel $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$ <R und n siehe Schema> erhält man in hohen Ausbeuten 16e-Bisphosphan($\eta^5\text{-cyclooctenyl})\text{cobalt}$ -Komplexe mit quadratisch planarer Cobalt-Koordinationsgeometrie.



b) Des weiteren lassen sich Bisphosphan($\eta^5\text{-allyl})\text{cobalt}$ -Komplexe aus Bisphosphan-Olefin-Cobaltaten(-I) und Allylhalogeniden darstellen. Das zentrale Cobaltatom ändert dabei die Oxidationsstufe von -I nach +I.

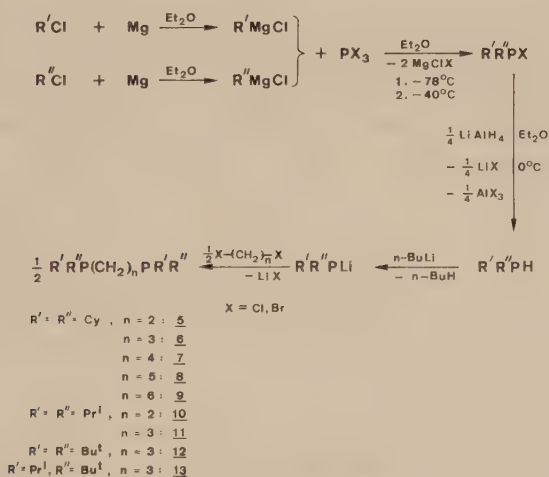


II.

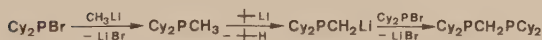
Die zur Synthese der Cobaltkomplexe 14 - 19 und 71 benötigten ditertiären Bisphosphane 4 - 12 wurden auf zwei verschiedenen Wegen A) und B) hergestellt.

Eine Schlüsselstellung als Zwischenprodukt für die Darstellung von $(\text{Cy}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ (4) gemäß B) nimmt $\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{Li}$ ein, das durch Metallierung von Cy_2PCH_3 mit tert.-Butyllithium erhältlich ist.

A)

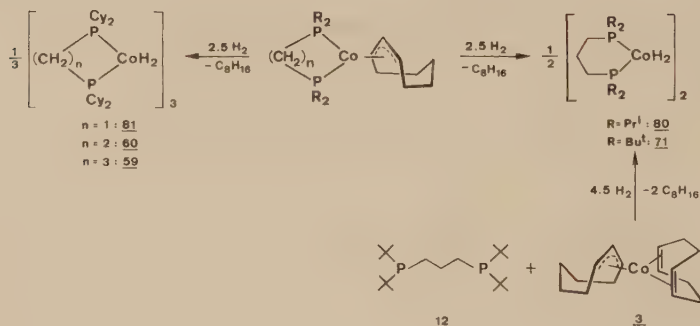


B)

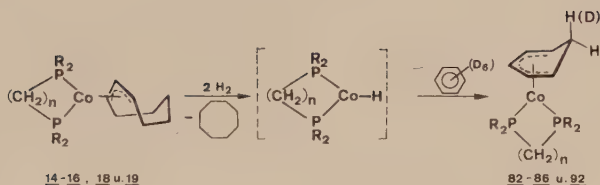


III.

a) Setzt man die Bisphosphan(η^3 -cyclooctenyl)cobalt-Komplexe 14, 15, 16 und 19 mit Wasserstoff in nicht aromatischen Lösungsmitteln wie n-Hexan oder THF um, so erhält man in Abhängigkeit von den am Phosphor des Chelatliganden gebundenen organischen Gruppen R zweikernige oder dreikernige Hydrido-Cobaltkomplexe. Zur Synthese des laut Röntgen-Strukturanalyse zweikernigen Hydridokomplexes 71 wurde $C_8H_{15}CoCOD$ (3) mit H_2 in Gegenwart von DBu^+PP (12) umgesetzt.



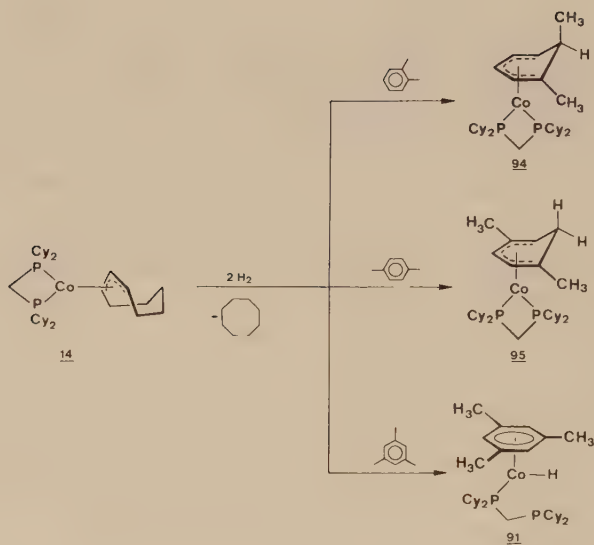
b) Führt man die Hydrogenolyse der Bisphosphan-(η^3 -cyclooctenyl)cobalt-Komplexe 14 - 16, 18 und 19 nicht in n-Hexan oder THF durch, sondern in Benzol, so entstehen in hohen Ausbeuten die einkernigen Bisphosphan-Cobaltkomplexe 82 - 86 mit η^3 -Cyclohexadienylliganden <Hydrocobaltierung von Benzol mit Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten>.



Von Verbindung 82 $\langle \text{R} = \text{Cy}, n = 1 \rangle$ konnte die Kristallstruktur ermittelt werden. Sie ähnelt der des verwandten Komplexes 83 $\langle \text{R} = \text{Cy}, n = 2 \rangle$.

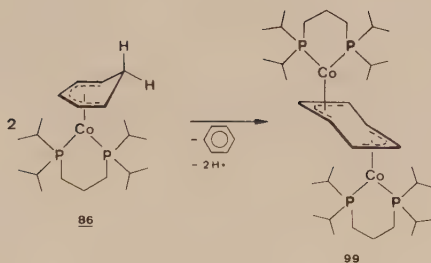
Der Cobaltkomplex 86 $\langle \text{R} = \text{Pr}^i, n = 3 \rangle$ ist im Unterschied zu 84 $\langle \text{R} = \text{Pr}^i, n = 2 \rangle$ und allen anderen Bisphosphan- $(\eta^5\text{-cyclohexadienyl})$ cobaltverbindungen mit am Phosphor gebundenen Cyclohexylresten thermisch recht labil. Er geht leicht in den zweikernigen Komplex $\langle (\text{DPr}^i \text{PPCo})_2 (\mu, \eta^5: \eta^5\text{-C}_6\text{H}_6) \rangle$ (99) über $\langle$ siehe IV. $\rangle$.

Während die Hydrogenolyse von $\text{DCPMCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5) \text{ (14)}$ in o- oder p-Xylol wiederum unter Hydrocobaltierung dieser Aromaten verläuft, erfolgt bei Umsetzung von 14 mit Wasserstoff in Mesitylen der Bruch einer Co-P-Bindung und damit die Öffnung des in 14 gespannten CoP_2C -Vierringes. Reaktionsprodukt ist der neue $\eta^6\text{-Aren-Cobaltkomplex}$ 91 mit nur einem an Cobalt gebundenen Phosphoratom.



IV.

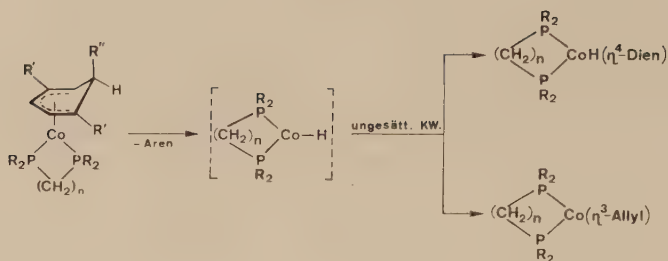
Das durch DPr^1PPCoH -Einheiten hydrocobaltierte Benzol $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7)$ (**86**) geht bei $+20^\circ\text{C}$ schnell unter Verlust von 2 H und Freisetzung von 1 C_6H_6 pro zwei **86** in den zweikernigen Cobaltkomplex **99** über. Bei **99** handelt es sich wahrscheinlich in Analogie zu $\langle (\text{DCPECo})_2(\mu, \eta^3:\eta^3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2) \rangle$ (**100**), dessen Kristallstruktur durch eine Röntgen-Strukturanalyse aufgeklärt werden konnte, um einen Zweikernkomplex, in dem das 6π -Elektronensystem von Benzol erstmals in zwei komplexgebundene π -Allylsysteme separiert worden ist.



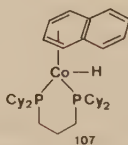
Noch schneller als 86 gehen mit DPr^1PPCoH -Einheiten hydrocobaltiertes Toluol und erst recht hydrocobaltiertes p-Xylol in die entsprechenden Zweikernkomplexe mit Arenbrücken über.

V.

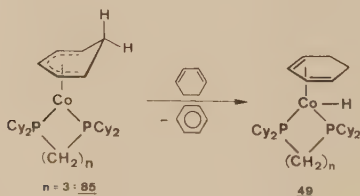
Andererseits lassen sich alle Bisphosphan(η^5 -cyclohexadienyl)cobalt-Verbindungen als Quellen für koordinativ ungesättigte 14e-Bisphosphanhydridocobalt-Einheiten einsetzen. Besonders geeignet in dieser Hinsicht sind die labilen Komplexe $\text{DCPMCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (82), $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85), $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (86) und $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96), die mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen entweder zu Bisphosphan(η^4 -dien)hydrido- oder Bisphosphan- π -Allyl-Cobaltkomplexen reagieren.



So setzen sich mehrkernige Aromaten wie Naphthalin, Anthracen oder Phenanthren mit hydrocobaltierten Arenen zu Hydrido-Cobaltkomplexen um, in denen die kondensierten Aromaten als Vierelektronenliganden $\langle \eta^4 \text{-gebunden} \rangle$ fungieren, z.B. wie in 107.

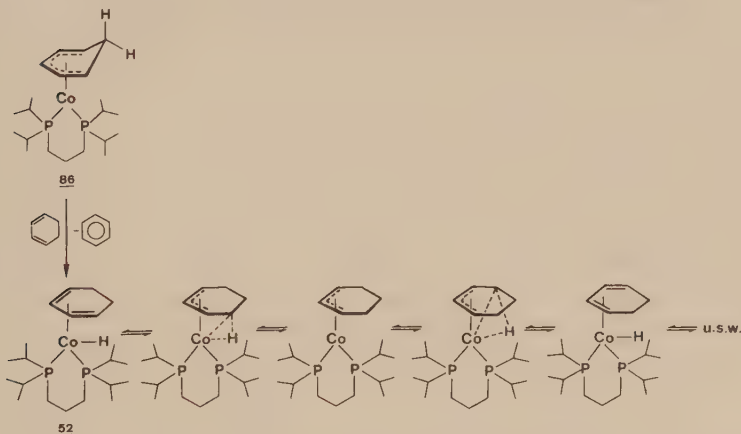


Aus 85 und 1,3-Cyclohexadien erhält man den η^4 -Dien-Hydrido-Cobaltkomplex 49.

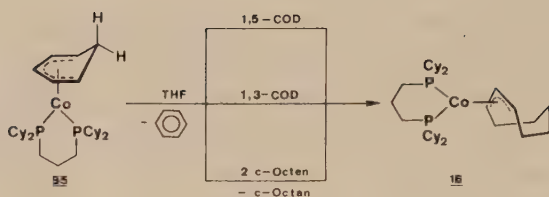


Die analoge Reaktion mit $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7)$ (83) als cobalthaltiges Edukt liefert als Produkt den $\eta^4\text{-Cyclohexenylkomplex}$ $\text{DCPECo}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_7)$ (43). Verbindung 43 verfügt über einen agostischen Wasserstoff. Die Chelatliganden DCPM (4), DCPE (5) und DCP (6) bestimmen also über die Anzahl der zwischen den P-Atomen gebundenen Methylengruppen die Molekülstruktur des Produktes, das bei der Umsetzung der hydrocobaltierten Benzole 82, 83 und 85 mit 1,3-Cyclohexadien entsteht.

Mit DPr^iPPCoH -Einheiten hydrocobaltiertes Benzol 86 reagiert mit 1,3-Cyclohexadien zur Bis(diisopropyl)verbindung 52. In Lösung zeigt diese Verbindung lt. NMR-Untersuchungen ein strukturdynamisches Verhalten; das IR-Spektrum weist 52 im Festkörper als $\eta^4\text{-Dien-Hydrido-Komplex}$ aus.



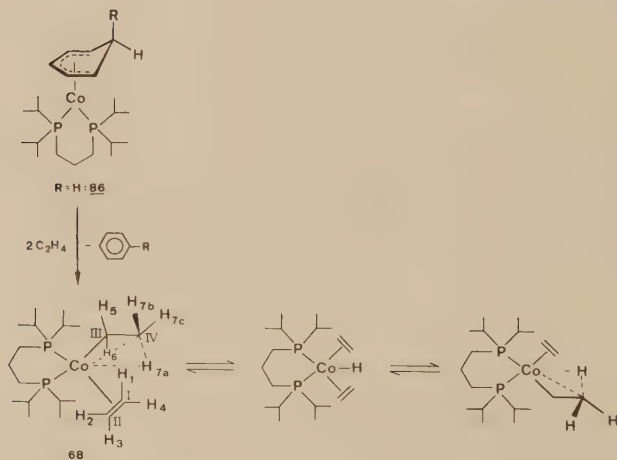
Aus rotem 85 und dem Diolefin COD <1,3 oder 1,5> bildet sich unter "Retro"-Hydrocobaltierung der 16e-Cyclooctenylkomplex $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})$ (16) zurück.



VI.

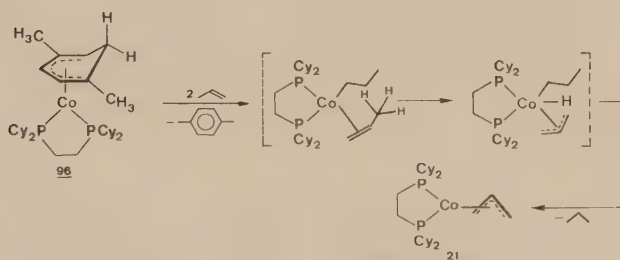
Der in Lösung strukturdynamische und über ein agostischen Wasserstoff verfügende Komplex **68** lässt sich aus DPr^4PPCoH -Einheiten und Ethen synthetisieren. Zwei Austauschprozesse waren zu beobachten.

1. Prozess (-80°C): Austausch der mit 7 bezeichneten Protonen untereinander.
2. Prozess (-30°C): Äquilibrierung der Wasserstoffatome 1 bis 7 und der Kohlenstoffatome I bis IV.



VII.

Besonders hervorzuheben ist, daß aus Bisphosphanhydrido-cobalt-Einheiten und Dienen herstellbare π -Allylkomplexe <z.B. 16, Seite 152> auch bei Reaktion dieser 14e-Einheiten mit Monoenen entstehen. Zentrale Reaktionsschritte sind die Insertion eines Monoens in die Co-H-Bindung einer durch "Retro"-Hydrocobaltierung entstehenden Bisphosphanhydrido-cobalt-Einheit sowie der Bruch einer zur Doppelbindung benachbarten C-H-Bindung in einem zweiten Olefin, das π -gebunden wird. Als Reaktionsprodukt erhält man einen η^3 -Allylkomplex und das dem Monoen entsprechende Alkan.

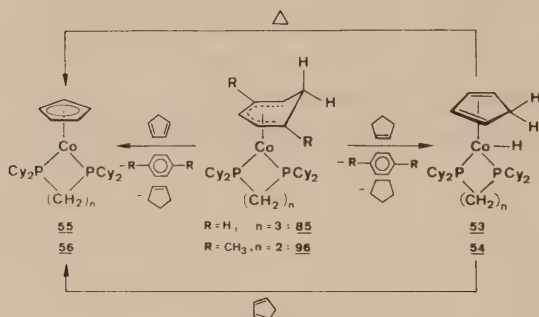


Außer 21 und 23 konnten zahlreiche weitere π -Allylverbindungen auf diesem Wege hergestellt werden.

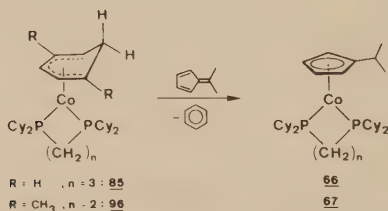
VIII.

a) Die Reaktion von DCPPCo(η^5 -C₆H₇) (85) bzw. DCPECo(η^5 -C₆H₇-Me₂) (96) mit Cyclopenten liefert die braunen η^4 -Dien-Hydrido-Cobaltkomplexe 53 bzw. 54. Die Umsetzungen

von 85 bzw. 96 mit dem gegenüber Cyclopenten acideren 1,3-Cyclopentadien ergeben anstelle der Dien-Hydrido-Verbindungen 53 bzw. 54 die orangefarbenen Halbsandwich-Komplexe 55 bzw. 56. Diese können auch aus 53 bzw. 54 durch Thermolyse oder durch Umsetzung mit Cyclopentadien erhalten werden.

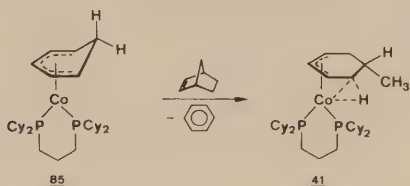


b) Aus 85 bzw. 96 und 6,6-Dimethylpentafulven erhält man die Bisphosphan-Halbsandwich-Komplexe 66 bzw. 67, deren Stammverbindungen 55 und 56 unter a) bereits genannt sind.



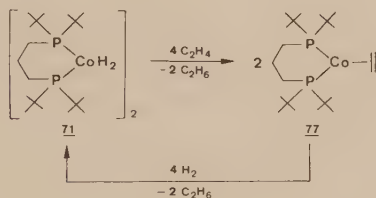
IX.

Einen besonders interessanten Reaktionsverlauf nimmt die Umsetzung von Norbornen mit DCPPCoH-Einheiten. Bei dieser Reaktion kommt es zu einem bis dato nicht bekannten Übergangsmetall-induzierten C-C-Bindungsbruch im Norbornen. Als Produkt isoliert man den <5-Methyl(η^4 -cyclohexenyl)>cobaltkomplex 41, der lt. Röntgen-Strukturanalyse ebenso wie DCPECo(η^4 -C₆H₉) (43) <s.o.> über ein agostisches Wasserstoffatom verfügt.

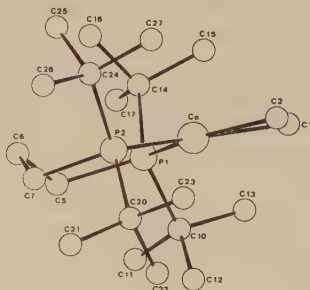


X.

Den ersten metallorganischen 15e-Cobalt(0)-Komplex, das Bis(ditert.-butylphosphino)propan(ethen)cobalt (77), erhält man bei der Umsetzung des Hydridokomplexes 71 mit Ethen.



Rotgelbes 77, von dem eine Röntgen-Strukturanalyse vorliegt, reagiert mit Wasserstoff wieder zur dunkelroten Hydridoverbindung 71 zurück.



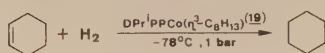
Bis(ditert.-butylphosphino)-
propan(ethen)cobalt (77)

XI.

Cobalt-katalysierte Olefin- und Aren-Hydrierungen unter sehr milden Bedingungen gelingen mit den Katalysatorvorstufen $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5) \quad (16)$, $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5) \quad (19)$, $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7) \quad (83)$, $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2) \quad (96)$ und $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7) \quad (85)$. Benzol kann beispielsweise unter Einsatz von 85 bei $+20^\circ\text{C}$ und Normaldruck mit einer turnover number von 63 zu Cyclohexan hydriert werden, wohingegen die katalytische Benzolhydrierung unter Einsatz von 83 erst bei $+60^\circ\text{C}$ mit ausreichender Geschwindigkeit abläuft.

Alle Arenhydrierungen verlaufen stereoselektiv unter cis-H₂-Addition, d.h. z.B. aus o-Xylol entsteht cis-1,2-Dimethylcyclohexan.

Besonders hervorzuheben ist, daß 19 als Katalysator-Vorstufe für die Hydrierung von Cyclohexen selbst bei einer Temperatur von -78°C noch ausreichend aktiv ist.



16. Experimenteller Teil

Alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen metallorganischen Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sämtliche Operationen wurden daher unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

16.0.1. Lösungsmittel und Ausgangsstoffe

Tetrahydrofuran, Diäthylether, n-Pentan, n-Hexan, Benzol und Toluol wurden über NaAlEt_4 vorgetrocknet und anschließend über Natrium/Kalium-Legierung destilliert.

o-Xylol, p-Xylol und Mesitylen wurden über Natrium/Kalium-Legierung destilliert.

Alle Alkyl- und Allylhalogenide wurden über P_4O_{10} destilliert.

Methanol und Ethanol wurden über NaAlEt_4 und/oder Natrium getrocknet.

Olefine wie Butadien (Chemische Werke Hüls), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloheptatrien (EGA), Cycloocten, COD etc. wurden über NaAlEt_4 getrocknet.

1,3-Cyclohexadien wurde über LiAlH_4 getrocknet.

Die Trocknung von α -Methylstyrol (EGA) erfolgte über Molekularsieb (4 Å).

Durol, Naphthalin, Anthracen und Phenanthren wurden nach Umkristallisation eingesetzt.

Deuterierte Lösungsmittel wie d_6 -Benzol, d_8 -THF, d_8 -Toluol und d_{10} -Et₂O wurden über Natrium/Kalium-Legierung getrocknet und anschließend umkondensiert.

Ethen, Propen (Chemische Werke Hüls, metallorganisch gereinigt, reinst), Kohlenmonoxid (BASF, 99.3 % CO, 0.7 % H₂) und Wasserstoff (Messer-Griesheim, 99.9 %) wurden direkt eingesetzt.

Lithiumsand wurde von der Firma Metallgesellschaft Frankfurt, Kaliumbarren von der Firma Degussa bezogen. Kalium wurde in Form kleiner Kugeln eingesetzt, die durch kräftiges Rühren in Benzol bei +64°C erhalten werden können⁶⁴.

MeLi in Et₂O-, n-BuLi in n-Hexan- und tert.-BuLi in n-Pentan-Lösung stammen von der Firma Metallgesellschaft Frankfurt.

$\langle \text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \rangle$ zur Synthese von Cobaltocen nach J.F. Cordes¹³⁵ wurde von der Firma Marquardt GmbH bezogen. Die Darstellung von $\text{Li}\langle \text{Co}(\text{cod})_2 \rangle^{2+}, 4^-$ (2), $\text{K}\langle \text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_4 \rangle^{4+}$, $\text{K}\langle (\text{dcpe})\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \rangle^{4+}$ (20), $\text{Cy}_2\text{PBr}^{2+}, 2^-$, $\text{Cy}_2\text{PLi}^{2+}$, PCy_3^{2+} , DCPE^{1+} (5), $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)^{1+}$ (96) und $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2^{4+}, 6^-$ erfolgte nach Literaturvorschriften. 6,6-Dimethylpentafulven wurde aus NaCp und Aceton hergestellt.

Herrn Dr. K. Cibura danke ich für die Überlassung von $(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Co}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)^{2+}$ (50), Herrn Dr. G. Burkart für ttt-CDT^{2+} , Herrn Dr. R. Rienäcker für cis-Cyclodecen und Herrn Priv.-Doz. Dr. P. Binger für Norbornen, Norbornadien und exo-Methylencyclopropan¹³⁷. Herrn Prof. Dr. K. Jonas danke ich für die freundliche Überlassung von $\text{Ni}(\text{cdt})$.

16.0.2. Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe in Mülheim/Ruhr durchgeführt.

16.0.3. Spektroskopische Messungen

^1H -NMR-Spektren wurden in 5 mm Röhrchen (abgeschmolzen) mit einem Bruker WH 400-FT-Gerät bei 400.1 MHz, einem Bruker AM 200 bei 200.1 MHz oder einem Bruker WP 80 bei 80.0 MHz gemessen. Als Standard dienten die Lösungsmittelsignale.

^{13}C -NMR-Spektren wurden in 10 mm Röhrchen (abgeschmolzen) mit einem Bruker WM 300 bei 75.5 MHz oder einem Bruker WH 400 bei 100.6 MHz aufgenommen. Als Standard dienten auch hier die Lösungsmittelsignale.

^{31}P -NMR-Spektren wurden in 5 mm Röhrchen (abgeschmolzen) an einem Bruker WP 80 bei 32.4 MHz gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind auf H_3PO_4 (externer Standard) bezogen.

IR-Spektren wurden mit einem 7199 FT-IR-Spektrometer der Firma Nicolet Instrument Cooperation an KBr-Presslingen (falls nicht anders angegeben) aufgenommen, die unter Argon präpariert wurden. Bei Aufnahmen gelöster Substanzen wurde das Lösungsmittelspektrum rechnergesteuert subtrahiert.

Die Zusammensetzung der Gasgemische wurde aus den mit einem CEC-103-Spektrometer aufgenommenen Massenspektren durch Regressionsanalyse mit Hilfe der Datenverarbeitung ermittelt. Das Volumen der jeweils analysierten Gasgemische war vorher bei Raumtemperatur bestimmt worden. Bei der Berechnung der Äquivalentmengen wurde dementsprechend ein Molvolumen von 24 l zugrunde gelegt.

Massenspektren von flüssigen und festen Stoffen wurden unter fraktionierter Verdampfung mit einem Varian-Spektrometer CH 5 oder CH 7 bei 70 eV gemessen. Durch Auswertung der gespeicherten Spektrenserien war eine gute Kontrolle von Probenhomogenität und eventuell eintretender Zersetzung gewährleistet¹⁵⁶⁾.

GC/MS-Kopplungen wurden mit einem an ein Varian CH 7 A MS-Gerät angeschlossenes Perkin-Elmer GC F22 GC-Gerät durchgeführt.

16.0.4. Kristallstrukturanalysen

Inzwischen teilweise weiterentwickelte apparative und rechnerische Einzelheiten der im Institut durchgeführten Kristallstrukturanalysen sind in der Literatur aufgeführt⁴³⁾.

16.0.5. Sonstige physikalische Messungen

Gaschromatogramme wurden unter Verwendung von Glaskapillarsäulen mit verschiedenen stationären Phasen (Squalan, Methylsilikon, Polyethylenglykol etc.) in verschiedenen kommerziell erhältlichen und mit Flammenionisationsdetektoren ausgestatteten Geräten mit H_2 oder N_2 als Trägergas erstellt¹⁵⁹.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde mit einer im Institut entwickelten magnetischen Waage durchgeführt (im wesentlichen Bauteile der Firma Varian, Feldstärke bis 9000 Gauß).

16.1. Synthesen von chelatisierenden Bisphosphanen

16.1.1. Darstellung von $\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2$ (DCPM) (4)

a) Darstellung von Cy_2PCH_3

Zu einer Lösung von 195.78 g (706.25 mmol) Cy_2PBr in 1000 ml THF tropft man bei -50°C unter kräftigem Rühren im Verlauf von 1 h 731.00 mmol einer $+20^\circ\text{C}$ warmen Lösung von CH_3Li in Et_2O . Nach Abziehen der Lösungsmittel bei $+20^\circ\text{C}$ verbleibt eine zähe gelbe Masse. Letzte Reste der Lösungsmittel werden im HV bei $+40^\circ\text{C}$ entfernt. Man nimmt den Rückstand in n-Hexan auf und filtriert das LiBr über eine D_4 -Fritte ab. Nachgewaschen wird dreimal mit n-Hexan. Sodann wird das schwach gelbe Filtrat im ÖV eingeeengt. Man erhält ein gelbes Öl, das im HV bei $+92^\circ\text{C}$ bis $+102^\circ\text{C}$ als wasserklare Flüssigkeit destilliert wird.

Ausbeute: 123.73 g (582.67 mmol) = 83 % d.Th.



b) Darstellung von $\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{Li}$

Eine Lösung (1000 ml) von 123.73 g (582.67 mmol) Cy_2PCH_3 und 654.00 mmol tert.-BuLi in n-Hexan wird unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt. Mit der Zeit fällt das $\text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{Li}$ als feines, weißes Produkt aus der Lösung aus und diese wird

ziemlich dickflüssig. Nach 24 h Reaktionszeit bringt man das Produkt auf eine D₄-Fritte, filtriert ab und wäscht es einmal mit n-Hexan. Anschließend trocknet man es bei +20°C im HV.

Ausbeute: 126.58 g (579.90 mmol) = 100 % d.Th.



c) Darstellung von Cy₂PCH₂PCy₂ (DCPM) (4)

Zu 69.19 g (316.98 mmol) Cy₂PCH₂Li in 1200 ml THF gibt man bei -78°C 85.58 g (308.72 mmol) Cy₂PBr und läßt anschließend auf +20°C kommen; man erhält eine schwach gelbe Lösung. Das Lösungsmittel wird zunächst im öV und dann im HV bei +40°C entfernt. Man nimmt den weißen festen Rückstand in n-Hexan auf und filtriert das LiBr über eine D₄-Fritte ab. Anschließend wird dreimal mit viel n-Hexan nachgewaschen und das Filtrat (ca. 1200 ml) im öV bei +20°C eingeeengt. Der weiße Rückstand wird aus EtOH (1000 ml)/ THF (50 ml) umkristallisiert. 4 fällt in Form sternförmiger farbloser Kristalle bei +20°C aus. Die Restkristallisation erfolgt bei -30°C. Man wäscht die Kristalle bei -30°C dreimal mit MeOH, nachdem man die Mutterlauge bei -30°C entfernt hat, und trocknet sie bei +20°C im HV.

Ausbeute: 93.70 g (229.29 mmol) = 74 % d.Th.



MS: (m/z) 407 ($M^+ - H$, 1 %)
 326 ($Cy_2PCH_2PHCy^+$, 64 %)
 244 ($Cy_2PCH_2PH_2^+$, 100 %)
 162 ($CyHPCH_2PH_2^+$, 75 %)
 83 (Cy^+ , 38 %)
 55 ($C_4H_7^+$, 66 %)

IR: (cm^{-1}) u. a.
 2923 (vs) $\nu(C-H_{alkyl})$
 2848 (vs) $\nu(C-H_{alkyl})$

$^{31}P(^1H)$ -NMR: (GT; d_6 -THF; 32.4 MHz) $\delta = -11.6$ ppm

16.1.2. Darstellung einer Lösung von

$Cy_2P(CH_2)_3PCy_2$ (DCPP) (6) in Et_2O

Zu 66.16 g (323.92 mmol) Cy_2PLi in 400 ml THF tropft man bei $0^\circ C$ innerhalb von 1/2 h eine Lösung ($+20^\circ C$) von 17 ml (167.47 mmol) 1,3-Dibrompropan in 33 ml THF. Man läßt auf $+20^\circ C$ kommen und zieht anschließend das THF zunächst im öV und dann im HV bei $+40^\circ C$ ab. Sodann wird der zähe Rückstand in ca. 500 ml n-Hexan aufgenommen und bei $+20^\circ C$ das LiBr abfiltriert (D_4). Nach viermaligem Waschen des LiBr mit je ca. 100 ml n-Hexan wird das schwach trübe Filtrat im öV bei $+40^\circ C$ eingeengt und das dabei anfallende zähe Produkt nochmals in ca. 500 ml n-Hexan aufgenommen. Man filtriert erneut vom LiBr ab (D_4), wäscht viermal mit je ca. 100 ml n-Hexan nach und entfernt das Lösungsmittel im öV bei $+40^\circ C$. Es verbleibt ein zähes, nahezu farbloses Produkt, das

ausgewogen und in einer abgemessenen Menge Et₂O gelöst wird.

Ausbeute: 67.30 g (154.11 mmol) = 95 % d.Th.

C₂₇H₅₀P₂, MG = 436.71 g mol⁻¹

MS: (m/z) 436 (M⁺, 1 %)
353 (Cy₂P(CH₂)₃PCy⁺, 100 %)
83 (Cy⁺, 7 %)
55 (C₄H₇⁺, 25 %)

IR: (kapillar; cm⁻¹) u.a.
2920 (vs) ν(C-H_{alk.})
2844 (vs) ν(C-H_{alk.})

³¹P(¹H)-NMR: (GT; d₆-THF; 32.4 MHz) δ = -7.4 ppm

16.1.3. Darstellung von Cy₂P(CH₂)₄PCy₂ (DCPB) (7)

Zu 39.19 g (191.87 mmol) Cy₂PLi in 300 ml THF tropft man bei 0°C innerhalb von 1/2 h eine Lösung (+20°C) von 12 ml (100.48 mmol) 1,4-Dibrombutan in 38 ml THF. Man läßt auf +20°C kommen und zieht anschließend das THF zunächst im öV und dann im HV bei +40°C ab. Der weiße Rückstand wird in ca. 400 ml siedendem n-Hexan aufgenommen. Sodann wird vom LiBr abfiltriert (D₄). Man wäscht das LiBr dreimal mit je ca. 100 ml siedendem n-Hexan und engt anschließend das Filtrat im öV bis zur Trockene ein. Man erhält einen festen

Rückstand, der aus 400 ml EtOH und 50 ml THF umkristallisiert wird. Gewaschen wird das nadelartige Produkt dreimal mit MeOH und getrocknet im HV bei +20°C.

Ausbeute: 35.52 g (78.80 mmol) = 82 % d.Th.

$C_{28}H_{52}P_2$, MG = 450.74 g mol⁻¹

MS: (m/z) 450 (M⁺, 1 %)
367 (Cy₂P(CH₂)₄PCy⁺, 100 %)
83 (Cy⁺, 10 %)
55 (C₄H₇⁺, 29 %)

IR: (cm⁻¹) u.a.
2921 (vs) ν(C-H_{alkyl})
2846 (vs) ν(C-H_{alkyl})

³¹P(1H)-NMR: (GT; d₆-THF; 32.4 MHz) δ = -5.8 ppm

16.1.4. Darstellung von Cy₂P(CH₂)₅PCy₂ (8)

Zu 28.20 g (138.07 mmol) Cy₂PLi in 200 ml THF tropft man bei 0°C innerhalb von 3/4 h eine Lösung (+20°C) von 9.6 ml (70.47 mmol) 1,5-Dibrompentan in 40 ml THF. Man läßt auf +20°C kommen und zieht anschließend das THF zunächst im öV und dann im HV bei +40°C ab. Nach Aufnehmen des Rückstandes in ca. 250 ml siedendem n-Hexan wird vom LiBr abfiltriert (D₄) und dieses dreimal mit je ca. 100 ml siedendem n-Hexan gewaschen. Abziehen des Lösungsmittels im öV führt zu einem

Rückstand, der aus 300 ml EtOH und 50 ml THF umkristallisiert wird. Die ersten Kristalle fallen schon oberhalb +20°C aus; zur Restkristallisation stellt man bei 0°C ab. Nach 1 h werden die farblosen Kristalle mit Hilfe einer Glaskapillare von der Mutterlauge befreit, dreimal mit MeOH gewaschen und anschließend im HV bei +20°C getrocknet.

Ausbeute: 27.80 g (59.81 mmol) = 87 % d.Th.

$C_{29}H_{54}P_2$, MG = 464.77 g mol⁻¹

MS: (m/z) 464 (M⁺, 3 %)
 381 (Cy₂P(CH₂)₈PCy⁺, 100 %)
 267 (Cy₂P(CH₂)₈⁺, 60 %)
 83 (Cy⁺, 13 %)
 55 (C₄H₇⁺, 37 %)

IR: (cm⁻¹) u.a.
 2922 (vs) ν(C-H_{alk})
 2845 (vs) ν(C-H_{alk})

³¹P(1H)-NMR: (GT; d₈-THF; 32.4 MHz) δ = -5.8 ppm

16.1.5. Darstellung von $\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PCy}_2$ (9)

Zu 32.80 g (160.59 mmol) Cy_2PLi in 250 ml THF tropft man bei 0°C innerhalb von 1/4 h eine Lösung ($+20^\circ\text{C}$) von 13 ml (84.51 mmol) 1,6-Dibromhexan in 37 ml THF. Man läßt auf $+20^\circ\text{C}$ kommen und zieht anschließend das THF zunächst im öV und dann im HV bei $+40^\circ\text{C}$ ab. Den weißen Rückstand nimmt man in ca. 300 ml siedendem n-Hexan auf, filtriert (D_4) vom LiBr ab und wäscht dreimal mit je ca. 100 ml siedendem n-Hexan nach. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein fester Rückstand, der aus 350 ml EtOH und 50 ml THF umkristallisiert wird ($+68^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C}$). Gewaschen wird das nadelartige Produkt dreimal mit MeOH und getrocknet im HV bei $+20^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 31.05 g (64.85 mmol) = 81 % d.Th.

$\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{P}_2$, MG = $478.80 \text{ g mol}^{-1}$

MS: (m/z) 478 (M^+ , 2 %)
 395 ($\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6\text{PCy}^+$, 50 %)
 281 ($\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_6^+$, 100 %)
 83 (Cy^+ , 10 %)
 55 (C_4H_7^+ , 29 %)

IR: (cm^{-1}) u.a.
 2921 (vs) $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$
 2843 (vs) $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$

^31P (^1H)-NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) $\delta = -5.8 \text{ ppm}$

16.1.6. Darstellung von $\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPr}^i_2$ (DPr^iPE) (10)

a) Darstellung von $\text{Cl}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCl}_2$

190 ml (299.06 g = 2.18 mol) PCl_3 und 16.80 g (0.54 mol) weißer Phosphor werden in einem 1 l Autoklaven mit 80 bar N_2 abgedrückt (H_2O -Entfernung !). Man bläst den Stickstoff ab und gibt anschließend Ethen hinzu (30 bar, gesättigte Lösung). Die Reaktionsmischung wird 16 h auf $+200^\circ\text{C}$ erhitzt (ca. 80 bar). Man läßt auf $+20^\circ\text{C}$ kommen (Restdruck ca. 4 - 5 bar). Der Autoklav enthält eine dunkelbraune Lösung. Das Produkt wird aus dieser im öV (1 mbar) bei $+83^\circ\text{C}$ bis $+85^\circ\text{C}$ als wasserklare Flüssigkeit herausdestilliert.

Ausbeute: 54.21 g (0.23 mol) = 85 % d.Th.



b) Darstellung von $\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPr}^i_2$ (DPr^iPE) (10)

Zu einer gut gerührten Lösung von 46.00 g (198.45 mmol) $\text{Cl}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCl}_2$ in 500 ml Et_2O tropft man innerhalb von 10 h 854 ml (849.73 mmol) einer 0.995 molaren $\text{Pr}^i\text{MgCl}/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung. Das MgCl_2 wird über eine D_4 -Fritte abfiltriert und dreimal mit je ca. 50 ml Et_2O gewaschen. Der Et_2O des Filtrats wird im öV bei $+20^\circ\text{C}$ entfernt, das Produkt im HV bei $+80^\circ\text{C}$ bis $+85^\circ\text{C}$ als leicht bewegliche, klare Flüssigkeit destilliert.

Ausbeute: 38.00 g (144.82 mmol) = 73 % d.Th.



MS: (m/z) 262 (M^+ , <1 %)
219 ($\text{M}^+ - \text{Pr}^1$, 100 %)
177 ($\text{Pr}^1_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PH}^+$, 17 %)
43 (Pr^1+ , 67 %)

$^3\text{P}(^1\text{H})$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) $\delta = +9.0$ ppm

16.1.7. Darstellung von $\text{Pr}^1_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPr}^1_2$ (DPr^1PP) (11)

a) Darstellung von Pr^1_2PCl

Zu einer Lösung von 87 ml (985.00 mmol) PCl_3 in 2 l Et_2O tropft man bei -78°C unter kräftigem Rühren 990 ml (985.00 mmol) einer 0.995 molaren $\text{Pr}^1\text{MgCl}/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung. Das zweite Äquivalent der 0.995 molaren Grignard-Lösung wird bei -45°C langsam zugetropft. Sodann läßt man unter Rühren auf $+20^\circ\text{C}$ kommen und filtriert das MgCl_2 über eine mit Glaswolle gefüllte D_4 -Fritte ab. Mit insgesamt 6 l Et_2O wird gewaschen und anschließend das Filtrat vom Et_2O befreit. Man erhält einen öligen Rückstand, der im öV (16 mbar) bei $+55^\circ\text{C}$ destilliert wird.

Ausbeute: 142.70 g (935.00 mmol) = 95 % d.Th.

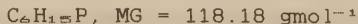


$^{31}\text{P}(^1\text{H})$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) $\delta = +204.6$ ppm

b) Darstellung von Pr^1_2PH

Unter kräftigem Rühren gibt man bei 0°C zu 142.70 g (935.00 mmol) Pr^1_2PCl in 500 ml Et_2O im Verlauf von 1 h 17.80 g (469.04 mmol) LiAlH_4 in 400 ml Et_2O . Anschließend versetzt man den Reaktionsansatz bei 0°C unter kräftigem Rühren tropfenweise mit insgesamt 150 ml destilliertem Wasser (H_2 -Entwicklung!). Nachdem sich die Phasen bei $+20^\circ\text{C}$ getrennt haben, trennt man die organische Phase ab. Nach Filtration erhält man eine Lösung, die man 18 h bei $+20^\circ\text{C}$ über geglühtem Na_2SO_4 stehen läßt. Nunmehr werden der Et_2O bei Normaldruck und das Produkt im ÖV (72 mbar) bei $+45^\circ\text{C}$ destilliert.

Ausbeute: 88.30 g (747.16 mmol) = 80 % d.Th.



c) Darstellung von Pr^1_2PLi

Zu einer Lösung von 88.30 g (747.16 mmol) Pr^1_2PH in 600 ml n-Hexan tropft man unter kräftigem Rühren bei $+20^\circ\text{C}$ innerhalb von 4 h 465 ml (748.65 mmol) einer 1.610 molaren n-BuLi/n-Hexan-Lösung. Es fällt ein gelber Feststoff aus, der über eine D_4 -Fritte abfiltriert, portionsweise mit insgesamt ca. 2 l n-Pentan gewaschen und anschließend im HV bei $+20^\circ\text{C}$ getrocknet wird.

Ausbeute: 82.10 g (661.51 mmol) = 89 % d.Th.



d) Darstellung von $\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^i_2$ (DPrⁱPP) (11)

Zu 82.10 g (661.51 mmol) Pr^i_2PLi in 1000 ml THF tropft man bei 0°C unter kräftigem Rühren innerhalb von 2 h eine Lösung (+20°C) von 34 ml (334.95 mmol) 1,3-Dibrompropan in 66 ml THF. Anschließend läßt man auf +20°C kommen und zieht das Lösungsmittel vollständig ab (öV und HV). Es verbleibt ein klebriger Rückstand, der in ca. 500 ml n-Hexan aufgenommen wird. Man filtriert (D₄) vom LiBr ab und wäscht viermal mit je ca. 100 ml n-Hexan nach. Abziehen des Lösungsmittels im öV bei +40°C führt zu einem Öl, das im HV bei +100°C bis +110°C destilliert wird. Das Produkt ist eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 80.35 g (290.67 mmol) = 88 % d.Th.



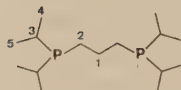
MS: (m/z) 233 ($\text{M}^+ - \text{Pr}^i$, 100 %)
 191 ($\text{Pr}^i_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PH}^+$, 10 %)
 148 ($\text{Pr}^i\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PH}^+$, 17 %)
 43 (Pr^i+ , 28 %)

IR: (kapillar; cm^{-1}) u.a.

2963 (vs)	} $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$
2925 (vs)	
2915 (vs)	
2896 (s)	
2865 (vs)	

^1H -NMR: (GT; d_6 -THF; 32.4 MHz) $\delta = +1.3$ ppm

^{13}C -NMR: (+38°C; d_6 -THF; 75.5 MHz)



	Kern δ/ppm	Multipli.	$J(\text{C,H})/\text{Hz}$	$J(\text{P,C})/\text{Hz}$
1	27.7	t	130 ± 3	20.5
2	24.6	t	127 ± 3	$19.8/11.6$
3	24.3	d	128 ± 2	14.8
4	20.7	q	126 ± 2	16.5
5	19.3	q	126 ± 2	10.4

16.1.8. Darstellung von $\text{Bu}^t_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PBu}^t_2$ (DBu^tPP) (12)

a) Darstellung von Bu^t_2PCl

Zu einer Lösung von 74 ml (848.15 mmol) PCl_3 in 2 l Et_2O tropft man bei -78°C unter kräftigem Rühren 245 ml (414.05 mmol) einer 1.690 molaren $\text{Bu}^t\text{MgCl}/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung. Das zweite Äquivalent der 1.690 molaren Grignard-Lösung wird bei -45°C langsam zugetropft. Sodann läßt man unter Rühren auf $+20^\circ\text{C}$ kommen und filtriert das MgCl_2 über eine mit Glaswolle gefüllte D_4 -Fritte ab. Mit insgesamt 3 l Et_2O wird gewaschen

und anschließend das Filtrat vom Et_2O befreit. Man erhält einen öligen Rückstand, der im öV (11 mbar) bei $+70^\circ\text{C}$ destilliert wird.

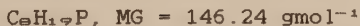
Ausbeute: 114.40 g (633.16 mmol) = 76 % d.Th.



b) Darstellung von $\text{Bu}^{\text{t}}_2\text{PH}$

Unter kräftigem Rühren gibt man bei 0°C zu 113.62 g (628.85 mmol) $\text{Bu}^{\text{t}}_2\text{PCl}$ in 500 ml Et_2O im Verlauf von 1 h 11.31 g (298.02 mmol) LiAlH_4 in 500 ml Et_2O . Anschließend versetzt man den Reaktionsansatz bei 0°C unter kräftigem Rühren tropfenweise mit insgesamt 150 ml destilliertem Wasser (H_2 -Entwicklung !). Nachdem sich die Phasen bei $+20^\circ\text{C}$ getrennt haben, trennt man die organische Phase ab. Nach Filtration erhält man eine Lösung, die man 18 h bei $+20^\circ\text{C}$ über geglühtem Na_2SO_4 stehen läßt. Nunmehr werden der Et_2O bei Normaldruck und das Produkt im öV (32 mbar) bei $+57^\circ\text{C}$ destilliert.

Ausbeute: 82.46 g (563.87 mmol) = 90 % d.Th.



c) Darstellung von Bu^t_2PLi

Zu einer Lösung von 82.46 g (563.87 mmol) Bu^t_2PH in 1000 ml n-Pentan tropft man unter kräftigem Rühren bei $+20^\circ\text{C}$ innerhalb von 4 h 353 ml (564.80 mmol) einer 1.600 molaren n-BuLi/n-Hexan-Lösung. Es fällt ein gelber Feststoff aus, der über eine D_4 -Fritte abfiltriert, portionsweise mit insgesamt ca. 2 l n-Pentan gewaschen und anschließend im HV bei $+20^\circ\text{C}$ getrocknet wird.

Ausbeute: 80.20 g (527.04 mmol) = 93 % d.Th.



d) Darstellung von $\text{Bu}^t_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PBu}^t_2$ (DBu^tPP) (12)

Zu 36.88 g (242.36 mmol) Bu^t_2PLi in 500 ml THF tropft man bei 0°C unter kräftigem Rühren innerhalb von 2 h eine Lösung ($+20^\circ\text{C}$) von 12 ml (118.22 mmol) 1,3-Dibrompropan in 88 ml THF. Anschließend läßt man auf $+20^\circ\text{C}$ kommen und zieht das Lösungsmittel vollständig ab (ÖV und HV). Es verbleibt ein klebriger Rückstand, der in ca. 500 ml n-Hexan aufgenommen wird. Man filtriert (D_4) vom LiBr ab und wäscht viermal mit je ca. 50 ml n-Hexan nach. Abziehen des Lösungsmittels im ÖV bei $+40^\circ\text{C}$ führt zu einem Öl, das im HV bei $+135^\circ\text{C}$ destilliert wird. Das Produkt ist eine ölige Flüssigkeit, die bei $+20^\circ\text{C}$ langsam zu farblosen Kristallen erstarrt.

Ausbeute: 26.72 g (80.35 mmol) = 68 % d.Th.

$C_{19}H_{42}P_2$, MG = 332.55 gmol^{-1}

MS: (m/z) 275 ($M^+ - \text{Bu}^+$, 100 %)
 219 ($\text{Bu}^+ \text{P}(\text{CH}_2)_3 \text{PH}^+$, 76 %)
 163 ($\text{Bu}^+ \text{HP}(\text{CH}_2)_3 \text{PH}^+$, 50 %)
 57 (Bu^{++} , 98 %)

$^{31}\text{P}(\text{H})$ -NMR: (GT; d_3 -THF; 32.4 MHz) $\delta = +26.1$ ppm

16.1.9. Darstellung von $\text{Pr}^i \text{Bu}^t \text{P}(\text{CH}_2)_3 \text{PBu}^t \text{Pr}^i$ (13)

a) Darstellung von $\text{Pr}^i \text{Bu}^t \text{PCl}$

Zu einer Lösung von 87 ml (985.00 mmol) PCl_3 in 1.8 l Et_2O tropft man bei -78°C unter kräftigem Rühren innerhalb von 5 h 421 ml (993.56 mmol) einer 2.360 molaren $\text{Bu}^t \text{MgCl}/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung. Anschließend werden bei -45°C 595 ml (999.60 mmol) einer 1.680 molaren $\text{Pr}^i \text{MgCl}/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung innerhalb von 5 h zugetropft. Sodann läßt man unter Rühren auf $+20^\circ\text{C}$ kommen und filtriert das MgCl_2 über eine mit Glaswolle gefüllte D_4 -Fritte ab. Mit insgesamt 5 l Et_2O wird gewaschen und anschließend das Filtrat vom Et_2O befreit. Man erhält einen öligen Rückstand, der im ÖV (13 mbar) bei $+60^\circ\text{C}$ destilliert wird.

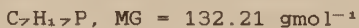
Ausbeute: 149.25 g (895.59 mmol) = 91 % d.Th.

$C_7H_{16}\text{PCl}$, MG = 166.65 gmol^{-1}

b) Darstellung von $\text{Pr}^i\text{Bu}^t\text{PH}$

Unter kräftigem Rühren gibt man bei 0°C zu 149.25 g (895.59 mmol) $\text{Pr}^i\text{Bu}^t\text{PCl}$ in 800 ml Et_2O im Verlauf von 1 h 18.60 g (474.31 mmol) LiAlH_4 in 700 ml Et_2O . Anschließend versetzt man den Reaktionsansatz bei 0°C unter kräftigem Rühren tropfenweise mit insgesamt 200 ml destilliertem Wasser (H_2 -Entwicklung !). Nachdem sich die Phasen bei $+20^\circ\text{C}$ getrennt haben, trennt man die organische Phase ab. Nach Filtration erhält man eine Lösung, die man 18 h bei $+20^\circ\text{C}$ über geglühtem Na_2SO_4 stehen läßt. Nunmehr werden der Et_2O bei Normaldruck und das Produkt im öV (57 mbar) bei $+50^\circ\text{C}$ destilliert.

Ausbeute: 89.25 g (675.06 mmol) = 75 % d.Th.



MS: (m/z) 132 (M^+ , 12 %)
57 (Bu^{t+} , 100 %)
43 (Pr^i+ , 26 %)
41 (C_3H_5^+ , 38 %)

c) Darstellung von $\text{Pr}^i\text{Bu}^t\text{PLi}$

Zu einer Lösung von 89.25 g (675.06 mmol) $\text{Pr}^i\text{Bu}^t\text{PH}$ in 1000 ml n-Hexan tropft man unter kräftigem Rühren bei $+20^\circ\text{C}$ innerhalb von 6 h 421 ml (677.81 mmol) einer 1.610 molaren n-BuLi/n-Hexan-Lösung. Es fällt ein gelber Feststoff aus,

der über eine D₄-Fritte abfiltriert, dreimal mit je ca. 100 ml n-Pentan gewaschen und anschließend im HV bei +20°C getrocknet wird.

Ausbeute: 89.84 g (650.35 mmol) = 96 % d.Th.



d) Darstellung von PrⁱBu^tP(CH₂)₃PBu^tPrⁱ (13)

Zu 89.84 g (650.35 mmol) PrⁱBu^tPLi in 1000 ml THF tropft man bei 0°C unter kräftigem Rühren innerhalb von 2 h eine Lösung (+20°C) von 34 ml (334.95 mmol) 1,3-Dibrompropan in 66 ml THF. Anschließend läßt man auf +20°C kommen und zieht das Lösungsmittel vollständig ab (öV und HV). Es verbleibt ein klebriger Rückstand, der in ca. 500 ml n-Hexan aufgenommen wird. Man filtriert (D₄) vom LiBr ab und wäscht dreimal mit je ca. 400 ml n-Hexan nach. Abziehen des Lösungsmittels im öV bei +40°C führt zu einem Öl, das im HV bei +110°C destilliert wird. Das Produkt ist eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit.

Ausbeute: 83.50 g (274.23 mmol) = 84 % d.Th.



MS: (m/z) 304 (M^+ , 2 %)
261 ($M^+ - Pr^i$, 45 %)
247 ($M^+ - Bu^t$, 93 %)
191 ($Pr^i P(CH_2)_3 PHPr^{i+}$, 100 %)
57 (Bu^t+ , 55 %)
43 (Pr^{i+} , 40 %)

$^{31}P(^1H)$ -NMR: (GT; d_8 -THF; 32.4 MHz) $\delta = +14.4$ ppm

16.2. Synthesen von Bisphosphan- $(\eta^3\text{-cyclooctenyl})$ cobalt-Komplexen

16.2.1. Darstellung von $DCPMCo(\eta^3\text{-}C_8H_{15})$ (14)

Eine Lösung von 26.59 g (96.22 mmol) $CODCo(\eta^3\text{-}C_8H_{15})$ (3) und 38.82 g (95.00 mmol) DCPM (4) in 250 ml Et_2O wird 18 h bei $+20^\circ C$ gerührt. Aus der rotbraunen Lösung wird mit der Zeit eine intensiv grüne, und ein ebenfalls dunkelgrüner Feststoff fällt aus. Dieser wird über eine D_4 -Fritte abfiltriert und solange portionsweise mit Et_2O gewaschen, bis das durchlaufende Filtrat grün ist. Anschließend kristallisiert man den Feststoff aus Toluol um ($+60^\circ C \rightarrow +20^\circ C$). Gewaschen wird mit Et_2O und getrocknet im öV bei $+20^\circ C$.

Ausbeute: 33.46 g (58.01 mmol) = 61 % d.Th.

EA: $C_{33}H_{39}P_2Co$, MG = 576.79 g mol⁻¹

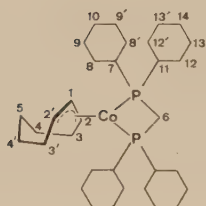
	Co	P
ber.:	10.22 %	10.74 %
gef.:	10.23 %	10.86 %

MS: (m/z) 576 (M⁺, 4 %)
 572 (M⁺-4H, 18 %)
 325 (CY₂PCH₂PCy⁺, 7 %)
 244 (CY₂PCH₂PH₂⁺, 12 %)
 83 (CY⁺, 49 %)
 55 (C₄H₇⁺, 94 %)
 41 (C₃H₅⁺, 100 %)

IR: (cm⁻¹) außer DCPM-Banden
 3005 (s) $\nu(C-H_{\text{ext.}})$
 1470 (sh) $\nu(C-C_{\text{all.}})$

³¹P(¹H)-NMR: (-110°C; d₆-THF; 32.4 MHz) δ = +19.3 ppm

^{13}C (^1H)-NMR: (+40°C; d_2 -THF; 75.5 MHz)



Kern	δ/ppm	Multipli.	$J(\text{P}, \text{C} + \text{P}', \text{C})/\text{Hz}$
1	98.0	d	
2, 2'	59.1	d	
3, 3'	31.5	t	
4, 4'	29.9		
5	22.9 ^{a)}		
6	29.5	t	26.5
[7	37.7	d	21.4
[11	37.5	d	
[8	31.1		
[8'	30.6		
[12	29.9		
[12'	29.8		
[9, 9'	[28.0		
[13, 13'	[28.6		
[10	27.5	t	
[14	27.4	t	

a) bei -80°C Meßtemperatur

16.2.2. Darstellung von $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_{13})$ (16)

60.41 g (218.54 mmol) festes $\text{CODCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_{13})$ (3) werden bei +20°C mit 435 ml (217.94 mmol) einer 0.501 molaren DCP (6)/ Et_2O -Lösung versetzt. Man füllt mit Et_2O auf 600 ml auf und rührt 18 h bei +20°C. Das ausgefallene dunkelblaue Produkt wird über eine D_4 -Fritte abfiltriert und solange

portionsweise mit Et_2O gewaschen, bis das durchlaufende Filtrat blauviolett ist^{*)}. Anschließend kristallisiert man das Produkt aus Toluol um ($+80^\circ\text{C} \rightarrow +20^\circ\text{C}$). Nach 1 Woche (!) drückt man die Mutterlauge^{*)} durch eine Glaskapillare ab, wäscht die dunklen Kristalle dreimal mit Et_2O und trocknet sie anschließend im öV bei $+20^\circ\text{C}$.

Ausbeute:^{*)} 77.79 g (128.61 mmol) = 59 % d.Th.^{*)}

EA: $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{P}_2\text{Co}$, MG = $604.85 \text{ g mol}^{-1}$

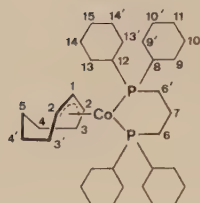
	Co	P
ber.:	9.74 %	10.24 %
gef.:	9.83 %	10.25 %

MS: (m/z) 604 (M^+ , 1 %)
 492 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{14}$, 3 %)
 353 ($\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PCy}^+$, 10 %)
 83 (Cy^+ , 49 %)
 67 (C_8H_7^+ , 100 %)

IR: (cm^{-1}) außer DCPD-Banden
 3005 (s) $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{ext.}})$
 1476 (m) $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{C}_{\text{ext.}})$

$^{31}\text{P}(\text{H})$ -NMR: (-110°C ; d_6 -THF; 32.4 MHz) $\delta = +40.3 \text{ ppm}$

$^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$: (+40°C; $\text{d}_8\text{-THF}$; 75.5 MHz)



Kern	δ/ppm	Multipli.
1	97.2	d
2,2'	58.2	d
3,3'	33.4	t
4,4'	31.4	t
5	24.7	t
6,6'	22.6	t
7	24.4	t
8	41	d
12	39	d
9,9'	32.7	t
10,10'	31.1	t
11	29.9	t
13,13'	28.7	t
14,14'	28.3	t
15	27.7	t

-
- *' Bei einem vergleichbaren Versuch betrug die Rohprodukt-
ausbeute 92 % d.Th..
 - +> Einengen der Mutterlauge führte zu weiterem festen
Produkt, das bei +80°C in Toluol gelöst wurde. Nach
Abfiltrieren (D_4) von Unlöslichem fielen aus dem
Filtrat beim Abkühlen 23.56 g (38.95 mmol) (18 % d.Th.)
glänzende dunkle Kristalle aus. Die Gesamtausbeute
betrug somit 77 % d.Th..

16.2.2.1. Darstellung von $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{13})$ (16)
aus $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) und Cycloocten

2.01 g (3.50 mmol) $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) werden in 15 ml (115.15 mmol) Cycloocten und 15 ml THF bei $+40^\circ\text{C}$ gerührt. Der Reaktionsansatz wird zunächst blau, und es entsteht eine klare Lösung. Nach ca. 1.5 h fällt das Produkt als blauvioletter Feststoff aus. Man rührt noch 1.5 h bei $+40^\circ\text{C}$, filtriert (D_4) das Produkt bei $+20^\circ\text{C}$ ab und wäscht es dreimal mit Et_2O . Alle flüchtigen Bestandteile des intensiv blauvioletten Filtrats werden bei $+40^\circ\text{C}$ im HV umkondensiert. Es können gaschromatographisch 267.12 mg (3.42 mmol) Benzol (97.7 % d.Th.) und 369.99 mg (3.30 mmol) Cyclooctan (94.2 % d.Th.) nachgewiesen werden^{*)}. Das durch Filtration (D_4) isolierte feste Produkt wird bei $+100^\circ\text{C}$ in Toluol gelöst. Man filtriert vom Unlöslichen ab und läßt das Filtrat auf $+20^\circ\text{C}$ kommen. Nach 24 h entfernt man die Mutterlauge mit Hilfe einer Glaskapillare, wäscht die glänzenden Kristalle dreimal mit Et_2O und trocknet sie im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 1.87 g (3.09 mmol) = 88 % d.Th.

EA: $\text{C}_{35}\text{H}_{63}\text{P}_2\text{Co}$, $\text{MG} = 604.85 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	9.74 %	10.24 %
gef.:	9.28 %	9.86 %

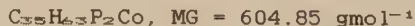
IR:** (cm⁻¹) außer DCP-PP-Banden
 3005 (s) $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$
 1476 (m) $\nu(\text{C-C}_{\text{arom.}})$

-
- *' Bei einem entsprechenden Versuch an der Hg-Gasbürette konnte im über der Reaktionslösung stehenden Gasraum kein Wasserstoff massenspektroskopisch nachgewiesen werden.
- ** Das IR-Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe von $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)_3$ (16), vgl. 16.2.2., Seite 183.

16.2.2.2. Darstellung von $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)_3$ (16) aus $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) und 1,3-COD

1.22 g (2.12 mmol) $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) werden bei +20°C in 10 ml (80.74 mmol) 1,3-COD und 10 ml THF gerührt. Die anfangs rote Aufschlämmung wird schnell rotviolett. Nach 24 h bringt man die nun blauviolette Aufschlämmung auf eine D₄-Fritte und filtriert das feste Produkt ab. Gewaschen wird das Produkt dreimal mit Et₂O und getrocknet bei +20°C im ÖV.

Ausbeute: 1.00 g (1.65 mmol) = 78 % d.Th.



IR:** (cm⁻¹) außer DCP-PP-Banden
3005 (s) $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}}$)
1476 (m) $\nu(\text{C-C-C}_{\text{ar}}$)

**> Das IR-Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe von DCP-PPCo($\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5$) (16), vgl. 16.2.2., Seite 183.

16.2.2.3. Darstellung von DCP-PPCo($\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5$) (16)
aus DCP-PPCo($\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7$) (85) und 1,5-COD

1.44 g (2.51 mmol) DCP-PPCo($\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7$) (85) werden bei +20°C in 20 ml (163.06 mmol) 1,5-COD und 20 ml THF gerührt. Nach 24 h bringt man die nun blauviolette Aufschlämmung auf eine D₄-Fritte, filtriert ab, wäscht den feinen Frittenrückstand dreimal mit Et₂O und trocknet ihn bei +20°C im öV.

Ausbeute: 1.40 g (2.31 mmol) = 92 % d.Th.

EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{P}_2\text{Co}$, MG = 604.85 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	9.74 %	10.24 %
gef.:	9.65 %	10.06 %

IR:** (cm⁻¹) außer DCP-PP-Banden

3005 (s) $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$

1476 (m) $\nu(\text{C-C-C}_{\text{ar}})$

** Das IR-Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe von DCP-PPCo($\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5$) (16), vgl. 16.2.2., Seite 183.

16.2.2.0.1. Umsetzung von DCP-PPCo($\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5$) (16)
mit CO zu DCP-PPCo(CO)($\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5$) (28)

Eine Aufschlammung von 1.46 g (2.41 mmol) DCP-PPCo($\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5$) (16) in 30 ml THF wird bei -30°C an der Hg-Gasbürette unter einer CO-Atmosphäre gerührt. Mit der Zeit erhält man aus der anfänglich blauvioletten unter CO-Aufnahme eine orangerote Aufschlammung. Nach 18 h Reaktionszeit zieht man das überschüssige Reaktionsgas ab. Massenspektrometrisch ließ sich die CO-Aufnahme zu 1.16 CO/Co bestimmen. Es wird bei +20°C auf ca. 15 ml eingengt und das feinverteilte Produkt abfiltriert (D₄)**. Man wäscht dreimal mit Et₂O und kristallisiert dann aus THF** um (+40°C → +20°C). Nach 24 h werden die feinen roten Kristalle von der Mutterlauge befreit (Glaskapillare), dreimal mit Et₂O gewaschen und anschließend im öV bei +20°C getrocknet.

Ausbeute: 0.98 g (1.55 mmol) = 64 % d.Th.

$\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{OP}_2\text{Co}$, MG = 632.86 g mol⁻¹

MS: (m/z)

602	(M ⁺ -CO-2H, 2 %)
492	(M ⁺ -CO-C ₆ H ₁₄ , 2 %)
353	(C ₇ P(CH ₃) ₃ PCy ⁺ , 71 %)
83	(Cy ⁺ , 49 %)
67	(C ₃ H ₇ ⁺ , 100 %)
55	(C ₄ H ₇ ⁺ , 67 %)
28	(CO ⁺ , 17 %)

IR: (cm⁻¹)

	außer DCP-PP-Banden
3019 (m)	ν (C-H _{alk})
2988 (s)	ν (C-H _{alk})
1876 (vs)	ν (CO)
1485 (w)	ν (C-C _{alk})

Bei einem weiteren Versuch wurden die flüchtigen Bestandteile des Filtrats im HV bei +20°C umkondensiert. Gaschromatographisch konnte nur wenig 1,3-COD (6.9 % d.Th.) nachgewiesen werden.

Die roten Kristalle lassen sich auch aus siedendem Toluol umkristallisieren.

Das IR-Spektrum zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit dem von DCPECo(CO)(η^3 -C₆H₁₃)¹¹ und DPr¹PPCo(CO)(η^3 -C₆H₁₃) (29), vgl. 16.2.5.0.1., Seite 197.

16.2.3. Darstellung von DCPBCo(η^3 -C₆H₁₃) (17)

3.67 g (8.14 mmol) DCPB (7) und 2.36 g (8.54 mmol) CODCo(η^3 -C₆H₁₃) (3) werden bei +20°C in 80 ml Et₂O gerührt. Nach 1/2 h bringt man die nun schon etwas ausgefallenes Produkt enthaltende Lösung auf eine D₄-Fritte, filtriert ab und löst das blauviolette Produkt auf dem Frittenboden bei +20°C in insgesamt 80 ml Toluol. Das mit der Zeit immer intensiver blauviolett werdende Filtrat bleibt bei +20°C stehen. Nach 72 h werden die aus der Lösung ausgefallenen, glänzenden Kristalle von der Mutterlauge kapillar befreit, dreimal mit Et₂O gewaschen und anschließend im ÖV bei +20°C getrocknet.

Ausbeute: 3.95 g (6.38 mmol) = 78 % d.Th.

EA: C₃₆H₄₆P₂Co, MG = 618.88 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	9.52 %	10.01 %
gef.:	9.31 %	9.89 %

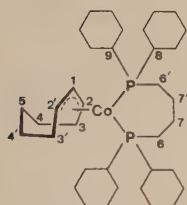
MS: Zersetzung des Komplexes

IR: (cm⁻¹) außer DCPB-Banden

3004 (s)	ν (C-H _{ext.})
2991 (sh)	ν (C-H _{int.})
1478 (m)	ν (C-C-C _{11,12})

$^{31}\text{P}(\text{}^1\text{H})$ -NMR: (-110°C ; d_6 -THF; 32.4 MHz) $\delta = +45.3$ ppm

$^{13}\text{C}(\text{}^1\text{H})$ -NMR: (-80°C ; d_6 -THF; 75.5 MHz)



Kern δ/ppm Multipli. J(P,C)/Hz

1	95.3	d	
2,2'	54.2	d	
3,3'	33.3		
4,4'	31.5		
5	25.5		
6,6'	21.6		
7,7'	25.5		
[8	41.0	d	24.4
9	38.6	d	16.9

16.2.4. Darstellung von $\text{DPr}^1\text{PECo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)_3$ (18)

Aus 1.37 g (4.96 mmol) $\text{CODCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)_3$ (3) und 1.80 g (6.86 mmol) DPr^1PE (10) in 20 ml n-Hexan wird bei $+20^\circ\text{C}$ innerhalb von 48 h eine rotviolette Lösung, aus der 18 weder bei -30°C noch bei -78°C auskristallisiert. Man entfernt daher das Lösungsmittel bei $+20^\circ\text{C}$ im HV und erhält ein rotviolettcs Öl.

Ausbeute: 1.86 g (4.32 mmol) = 87 % d.Th.*)

$\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{P}_2\text{Co}$, MG = 430.54 gmol^{-1}

MS: (m/z) 430 (M^+ , 22 %)
 320 ($M^+ - C_6H_{14}$, 29 %)
 219 ($Pr^+ \rightleftharpoons P(CH_2)_2 PPr^{1+}$, 64 %)
 43 (Pr^{1+} , 100 %)

IR: (kapillar) nur DPr^+PE -Banden

$^{31}P(^1H)$ -NMR: ($-100^\circ C$; d_6 -THF; 32.4 MHz) $\delta = +97.5$ ppm

*⁹ Diese Ausbeute wurde über die Integration des Signals des Komplexes im $^{31}P(^1H)$ -NMR-Spektrum bestimmt.

16.2.4.0.1. Umsetzung von $DPr^+PECo(\eta^3-C_6H_{13})$ (18)
 mit CO zu $DPr^+PECo(CO)(\eta^3-C_6H_{13})$ (42)

Zu 0.81 g (3.09 mmol) DPr^+PE (10) gibt man eine Lösung von 0.85 g (3.08 mmol) $C_6H_{13}CoC_6H_{13}$ (3) in ca. 20 ml n-Hexan. Die rotbraune Lösung wird bei $+20^\circ C$ 24 h gerührt. Es entsteht eine rotviolette Lösung, die ca. 5 min. unter einer CO-Atmosphäre gerührt in eine orangerote übergeht. Anschließend entfernt man die flüchtigen Bestandteile im HV bei $+20^\circ C$. Gaschromatographisch konnten 205.54 mg (1.90 mmol) 1,3-COD, 3.25 mg (0.03 mmol) 1,4-COD und 119.00 mg (1.10 mmol) 1,5-COD, d.h. $\Sigma = 3.03$ mmol C_6 -Kohlenwasserstoffe (98.1 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der Rückstand wird in wenig n-Hexan aufgenommen, abfiltriert (D_4), zweimal mit n-Hexan gewaschen und anschließend aus siedendem n-Hexan umkristallisiert, das orangerote Filtrat

bei -30°C abgestellt. Nach 48 h entfernt man die Mutterlauge bei -30°C und wäscht die roten Kristalle dreimal mit -78°C kaltem n-Pentan; anschließend werden sie im ÖV bei $+20^{\circ}\text{C}$ getrocknet.

Ausbeute: 1.15 g (2.51 mmol) = 81 % d.Th.

EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{OP}_2\text{Co}$, MG = $458.55 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P	C	H
ber.:	12.85 %	13.51 %	60.24 %	9.91 %
gef.:	12.92 %	13.48 %	60.33 %	9.78 %

MS: (m/z) 458 (M^+ , <1 %)
 430 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 91 %)
 320 ($\text{M}^+ - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_{14}$, 48 %)
 219 ($\text{Pr}^+ \text{P}(\text{CH}_2)_2 \text{PPr}^{+}$, 100 %)
 43 (Pr^{+} , 97 %)

IR: (cm^{-1}) außer $\text{DPr}^+ \text{PE}$ -Banden
 3010 (s) $\nu(\text{C-H}_{\text{alk}})$
 1889 (s) }
 1882 (vs) } $\nu(\text{CO})$
 1841 (s) }
 1482 (m) $\nu(\text{C-C}_{\text{alk}})$

16.2.5. Darstellung von $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)_3$ (19)

Eine Lösung von 18.28 g (66.15 mmol) $\text{CODCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)_3$ (3) und 18.52 g (67.00 mmol) DPr^1PP (11) in 120 ml n-Hexan läßt man 24 h bei $+20^\circ\text{C}$ stehen. Die ursprünglich rotbraune Lösung ist dann blauviolett, und bei -30°C fallen gut ausgebildete Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit (Glaskapillare) einmal mit -78°C kaltem n-Pentan gewaschen im ÖV bei $-30^\circ\text{C} \rightarrow +20^\circ\text{C}$ getrocknet werden.

Ausbeute: 24.26 g (54.57 mmol) = 82 % d.Th.

EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{P}_2\text{Co}$, $\text{MG} = 444.57 \text{ g mol}^{-1}$

Kryoskopische Molmassenbestimmung

in Benzol: $\Rightarrow \text{MG} = 412 \text{ g mol}^{-1}$

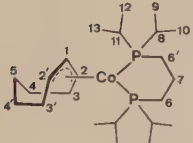
	Co	P
ber.:	13.26 %	13.93 %
gef.:	13.34 %	13.81 %

MS: (m/z) 444 (M^+ , 34 %)
 334 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$, 57 %)
 233 ($\text{Pr}^1_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^1+$, 100 %)
 43 (Pr^1+ , 54 %)

IR: (cm^{-1}) außer DPr^1PP -Banden
 2998 (s) $\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$

$^{31}\text{P} (^1\text{H})$ -NMR: (-80°C ; d_8 -THF; 32.4 MHz) $\delta = +46.8$ ppm

$^{13}\text{C} (^1\text{H})$ -NMR: (-80°C ; d_8 -THF; 75.5 MHz)

	Kern	δ/ppm	Multipli.	$J(\text{C},\text{H})/\text{Hz}$	$J(\text{P},\text{C}+\text{P}',\text{C})/\text{Hz}$
	1	96.7	d	152 ± 1	
	2, 2'	56.8	d	150 ± 1	
	3, 3'	33.1	t	124 ± 1	
	4, 4'	30.5	t	124 ± 1	
	5	23.0	t		
	6, 6'	21.1	t		15
	7	24.6	t		9
	8	29.3	d	126 ± 2	24.4
	11	26.9	d	128 ± 4	15.3
	9	22.2	q	124 ± 2	
	10	20.8	q	126 ± 2	
	12	18.6	q	126 ± 2	
	13	16.5	q	126 ± 2	

Bei einem weiteren Versuch wurden nach beendeter Reaktion alle flüchtigen Bestandteile im HV bei $+20^\circ\text{C}$ abkondensiert. Gaschromatographisch konnten 1,3-COD (59.7 % d.Th.), 1,4-COD (1.0 % d.Th.), 1,5-COD (23.7 % d.Th.), Cycloocten (2.0 % d.Th.) und Cyclooctan (0.4 % d.Th.), $\Sigma = 86.8$ % d.Th. C_8 -Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden.

16.2.5.0.1. Umsetzung von $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)_3$ (19)
mit CO zu $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\text{CO})(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)_3$ (29)

Eine Lösung von 2.11 g (4.75 mmol) $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)_3$ (19) in 20 ml n-Hexan wird bei +20°C unter einer CO-Atmosphäre gerührt. Aus der zunächst blauvioletten Lösung wird schnell unter CO-Aufnahme eine rote, und das Produkt fällt feinverteilt aus dieser aus. Nach 5 min. Reaktionszeit filtriert (D_4) man das Produkt ab* und kristallisiert es aus 50 ml n-Hexan um (+68°C $\rightarrow$ -30°C). Es fallen nach kurzer Zeit rote, nadelartige Kristalle aus, die nach 18 h bei -30°C von der Mutterlauge befreit, dreimal mit -78°C kaltem n-Hexan gewaschen und anschließend bei +20°C im ÖV getrocknet werden.

Ausbeute: 1.64 g (3.47 mmol) = 73 % d.Th.

EA: $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{OP}_2\text{Co}$, MG = 472.58 g mol^{-1}

	Co	P	C	H
ber.:	12.47 %	13.11 %	60.99 %	10.04 %
gef.:	12.43 %	12.84 %	61.60 %	10.06 %

MS: (m/z) 472 (M^+ , 1 %)
444 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 30 %)
233 ($\text{Pr}^1\text{-P}(\text{CH}_2)_3\text{PPr}^1+$, 100 %)

<u>IR:</u> ** (cm ⁻¹)	außer DPr ¹ PP-Banden
3010 (s)	$\nu(\text{C-H}_{\text{olef.}})$
2984 (s)	$\nu(\text{C-H}_{\text{aliph.}})$
1880 (vs)	} $\nu(\text{CO})$
1870 (vs)	
1830 (s)	
1482 (m)	$\nu(\text{C-C-C}_{\text{aliph.}})$

³¹P(¹H)-NMR: (-50°C; d₆-THF; 32.4 MHz) $\delta = +40.9$ ppm

-
- *' Bei einem gleichartigen Versuch wurden der D₄-Frittenrückstand zweimal mit n-Hexan gewaschen und die flüchtigen Bestandteile des Filtrats im HV bei +40°C umkondensiert. Es enthielt lt. GC 1,3-COD (4.05 % d.Th.) und Cycloocten (1.73 % d.Th.).
- ** Das IR-Spektrum zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit dem von DCPECo(CO)($\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{15}$)¹¹ und DCPPCo(CO)($\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{15}$) (28), siehe 16.2.4.0.1., Seite 193.

16.3. Synthesen mehrkerniger
 Bisphosphanhydridocobaltkomplexe

16.3.1. Darstellung von $\langle \text{DBu}^+\text{PPCoH}_2 \rangle_2$ (71)

20.00 g (72.38 mmol) $\text{CODCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)_3$ (3) werden mit 30 ml (72.62 mmol) DBu^+PP (12) versetzt. Man fügt 100 ml Benzol hinzu und rührt die rotbraune Lösung bei $+20^\circ\text{C}$ unter einer H_2 -Atmosphäre. Unter H_2 -Aufnahme* und Wärmetönung (Wasserbad als Wärmepuffer nötig!) färbt sich die Lösung dunkelrot, und das Produkt fällt aus dieser mit der Zeit glänzend, feinkristallin aus. Nach beendeter H_2 -Aufnahme bringt man die Aufschlämmung auf eine D_4 -Fritte, fügt 1000 ml Et_2O hinzu und erhitzt zum Sieden. Das intensiv rote Filtrat wird bei -30°C abgestellt. Nach 24 h hebert man die Mutterlauge bei -30°C ab und wäscht die dunkelroten, glänzenden Kristalle dreimal mit -78°C kaltem Et_2O . Anschließend trocknet man sie bei $+20^\circ\text{C}$ im öV.

Ausbeute: 10.14 g (12.88 mmol) = 36 % d.Th.

EA: $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Co}_2$, MG = $787.00 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	14.98 %	15.74 %
gef.:	15.10 %	15.67 %

MS: Zersetzung des Komplexes

IR: (cm^{-1}) außer DBu^+PP -Banden

1922 (m)	} $\nu(\text{Co-H})$
1854 (m)	
1652 (s)	
1550 (m)	

*, Bei zwei vergleichbaren Versuchen wurde die H_2 -Aufnahme zu 1. 4.53 H_2/Co und 2. 4.52 H_2/Co mittels einer Gasbürette bestimmt. Die Rohproduktausbeute der im 1. Fall in Benzol ausgeführten Reaktion entsprach 67 % d.Th., die der im 2. Fall in Et_2O ausgeführten 82 % d.Th.. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats der 1. Reaktionsausführung wurden bei $+40^\circ\text{C}$ im HV umkondensiert und enthielten lt. GC 1.94 Cyclooctan/Cobalt. Ein Versuch, bei dem n-Heptan als Lösungsmittel benutzt wurde, führte nach Umkristallisation des Produkts 71 (D_4) aus siedendem n-Pentan zu einer Ausbeute, die 43 % d.Th. entsprach.

Die IR-Spektren der Kristalle dieser drei Versuche stimmen mit dem obengenannten überein.

16.3.2. Darstellung von $\langle \text{DPr}^+ \text{PPCoH}_2 \rangle_2$ (80)

4.81 g (10.82 mmol) $\text{DPr}^+ \text{PPCo}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{15})$ (19) werden in 30 ml THF an der Gasbürette bei $+20^\circ\text{C}$ unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Die blauviolette Lösung nimmt spontan Wasserstoff unter Dunkelblaufärbung auf. Die Reaktionszeit betrug nur ca. 1/2 h, die aufgenommene H_2 -Menge 655 ml = 2.52 H_2/Co , d.h. 100.8 % d.Th.; die ersten ca. 250 ml Wasserstoff wurden

in nur 3 min. aufgenommen. Nach beendeter H_2 -Aufnahme kondensiert man die flüchtigen Bestandteile im HV bei $+40^\circ C$ ab. Im Kondensat befanden sich lt. GC 1077.01 mg (9.60 mmol) Cyclooctan (88.7 % d.Th.). Der dunkelblaue Rückstand wird aus 80 ml siedendem THF/Et₂O (1:1) umkristallisiert (D₄), das Filtrat bei $-30^\circ C$ abgestellt. Nach 24 h dekantiert man die Mutterlauge bei $-30^\circ C$ ab und wäscht die dunkelblauen, glänzenden Kristalle dreimal mit $-78^\circ C$ kaltem Et₂O. Anschließend trocknet man sie im öV bei $-30^\circ C \rightarrow +20^\circ C$.

Ausbeute: 3.05 g (4.52 mmol) = 84 % d.Th.

EA: C₃₀H₇₂P₄Co₂, MG = 674.76 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	17.47 %	18.36 %
gef.:	17.40 %	18.25 %

MS: (m/z) 672 (M⁺-H₂, 3 %)
 233 (Pr¹₂(CH₂)₃PPPr¹+, 4 %)
 118 (Pr¹₂PH⁺, 100 %)
 43 (Pr¹+, 90 %)

IR:** (cm⁻¹) außer DPr¹PP-Banden

1977 (m)	} ν (Co-H)
1941 (m)	
1753 (s)	
1550 (m)	

 ** Das IR-Spektrum zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit dem von <DBu⁺PPCoH₂>₂ (71), siehe 16.3.1., Seite 199.

16.3.3. Darstellung von $\langle \text{DCPMCoH}_2 \rangle_n$ (81)

1.60 g (2.77 mmol) $\text{DCPMCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)_3$ (14) werden in 10 ml THF bei $+20^\circ\text{C}$ an der Hg-Gasbürette unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Unter H_2 -Aufnahme und Rotbraunfärbung der anfangs intensiv dunkelgrünen Lösung fällt das Produkt mit der Zeit aus. Nach 6 h Reaktionszeit zieht man das überschüssige Reaktionsgas ab. Massenspektrometrisch ließ sich die H_2 -Aufnahme zu 2.42 H_2/Co bestimmen. Man bringt das feinkristalline, braune Produkt auf eine D_4 -Fritte, filtriert ab und wäscht es dreimal mit Et_2O . Getrocknet wird es im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 0.61 g (0.43 mmol) = 47 % d.Th.

EA: $\text{C}_{75}\text{H}_{144}\text{P}_6\text{Co}_3$, $\text{MG} = 1408.80 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	12.55 %	13.19 %
gef.:	12.26 %	12.83 %

MS: Zersetzung des Komplexes

IR: (cm^{-1}) außer DCPM-Banden

1936 (s)	} $\nu(\text{Co-H})$
1876 (s)	
1772 (w)	

16.3.4. Darstellung von $\langle \text{DCPPCoH}_2 \rangle_n$ (59)

Eine Aufschlammung von 2.82 g (4.66 mmol) $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_7)_3$ (16) in 50 ml THF wird bei +20°C an der Hg-Gasbürette unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Unter H_2 -Aufnahme wird aus der anfangs blauvioletten mit der Zeit eine dunkelblaue Aufschlammung. Nach 4 h Reaktionszeit wird das überschüssige Reaktionsgas entfernt. Massenspektrometrisch ließ sich die H_2 -Aufnahme zu 2.51 H_2/Co bestimmen. Das feinkristalline Produkt, das aus +60°C warmem Toluol umkristallisiert werden kann, wird über eine D_4 -Fritte abfiltriert, dreimal mit n-Pentan gewaschen und anschließend im öV bei +20°C getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im HV bei +20°C umkondensiert. Gaschromatographisch konnten 541.76 mg (4.83 mmol) Cyclooctan (103.6 % d.Th.) nachgewiesen werden.

Ausbeute: 1.97 g (1.32 mmol) = 85 % d.Th.

EA: $\text{C}_{81}\text{H}_{156}\text{P}_4\text{Co}_3$, MG = 1492.98 g mol^{-1}

	Co	P
ber.:	11.84 %	12.45 %
gef.:	11.47 %	12.05 %

MS: Zersetzung des Komplexes

IR: (cm⁻¹) außer DCP-Banden
1921 (m) $\nu(\text{Co-H})$

** Das IR-Spektrum zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit dem von $\langle \text{DCPECoH}_2 \rangle_{\infty}^{11}$ (60).

16.4. Synthesen von Bisphosphan- $(\eta^5\text{-cyclohexadienyl})\text{cobalt-Komplexen}$

16.4.1. Darstellung von $\text{DCPMCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (82)

9.85 g (17.08 mmol) $\text{DCPMCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_{13})$ (14) werden in 100 ml (1.119 mol) Benzol unter einer H_2 -Atmosphäre bei $+20^\circ\text{C}$ gerührt. Man erhält aus der grünen Aufschlämmung unter H_2 -Aufnahme** innerhalb 1/2 h eine intensive rote Lösung. Die Lösung wird im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$ bis auf ca. 10 ml eingeengt**, dabei fallen einige Kristalle aus. Man fügt ca. 90 ml Et_2O hinzu, bringt das Produkt auf eine D_4 -Fritte und erhitzt zum Sieden. Es wird gerade soviel Et_2O zu der siedenden Lösung gegeben, bis sich alle Kristalle lösen. Das Filtrat wird bei -30°C abgestellt. Nach 48 h entfernt man die Mutterlauge bei -30°C mit Hilfe einer Glaskapillare, wäscht die glänzenden, roten Kristalle dreimal mit -30°C kaltem Et_2O und trocknet sie anschließend im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 8.60 g (15.73 mmol) = 92 % d.Th.

EA: $C_{31}H_{53}P_2Co$, MG = 546.71 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	10.78 %	11.33 %
gef.:	10.19 %	10.83 %

MS: Zersetzung des Komplexes

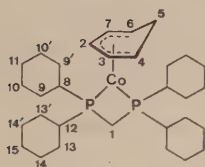
IR:'' (cm⁻¹) außer DCPM-Banden

3038 (w)	$\nu(C-H_{ar})$
3007 (m)	$\nu(C-H_{ar})$
2755 (s)	$\nu(C-H_{alk})$
1492 (w)	$\nu(C-C-C_{alk})$
1479 (w)	$\nu(C-C-C_{alk})$

³¹P(¹H)-NMR: (d₈-THF; 32.4 MHz)

-90°C: $\delta_A = +32.5$ ppm
 $\delta_B = -4.3$ ppm
 $J(P_A, P_B) = 101.2$ Hz
 GT: $\delta = +14.7$ ppm

^{13}C (^1H)-NMR: (+40°C; d_8 -THF; 75.5 MHz)



Kern	δ/ppm	Multipli.	$J(\text{C,H})/\text{Hz}$	$J(\text{P,C}+\text{P}',\text{C})/\text{Hz}$
2	76.7	d	165 ± 1	
3,7	89.1	d	161 ± 1	
4,6	42.6	d	158 ± 1	
5	30.9	t	$130 \pm 4^{**}$	
8,12	39.6	d	122 ± 1	10.8
11,15	27.4	t		
1 ¹³	10	30.0		
	10'	29.8		
	14	28.3		11.3
	14'	28.2		8.1

a) bei -80°C Meßtemperatur

b) Signal von 1 liegt vermutlich unter den
Signalen der Ringkohlenstoffatome

*› Bei einem vergleichbaren Versuch an der Hg-Gasbürette konnte die H_2 -Aufnahme massenspektrometrisch zu 2.01 H_2/Co bestimmt werden.

+› Im Kondensat (HV, +40°C) ließ sich gaschromatographisch Cyclooctan (62.8 % d.Th.) nachweisen.

16.4.2. Darstellung von $\text{DCPMCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{D}_6\text{H})$ (92)

Eine dunkelgrüne Lösung von 0.48 g (0.83 mmol) $\text{DCPMCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5)$ (14) in 3.65 g (42.30 mmol) $\text{d}_6\text{-Benzol}$ wird an der Hg-Gasbürette bei $+20^\circ\text{C}$ unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt; man erhält unter H_2 -Aufnahme schnell eine intensiv rote Lösung. Nach 3 h Reaktionszeit wird das überschüssige Reaktionsgas entfernt. Massenspektrometrisch ließ sich die H_2 -Aufnahme zu 2.36 H_2/Co bestimmen. Die Lösung wird über eine D_4 -Fritte filtriert, das Filtrat mit 5 ml Et_2O versetzt und bei -30°C abgestellt. Nach 24 h entfernt man die Mutterlauge bei -30°C (Glaskapillare) und wäscht die roten Kristalle dreimal mit -78°C kaltem Et_2O . Anschließend trocknet man das glänzende Produkt im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 0.36 g (0.65 mmol) = 78 % d.Th.

$\text{C}_{31}\text{H}_4\text{D}_6\text{P}_2\text{Co}$, MG = 552.71 gmol^{-1}

IR:** (cm⁻¹) außer DCPM-Banden

u.a.

2015 (s) $\nu(\text{C-D}_{\text{ext}})$

1489 (m) $\nu(\text{C-C}_{\text{ext}})$

** Das IR-Spektrum zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit dem von $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{D}_6\text{H})$ ¹¹.

16.4.3. Darstellung von $\text{DPr}^1\text{PECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (84)

1.86 g (4.32 mmol) $\text{DPr}^1\text{PECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_{13})$ (18) in 10 ml (111.89 mmol) Benzol werden unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Unter H_2 -Aufnahme wird aus der zunächst rotvioletten Lösung schnell eine intensiv rote. Nach beendeter H_2 -Aufnahme kondensiert man die flüchtigen Bestandteile im HV bei $+40^\circ\text{C}$ ab. Der Rückstand wird in 30 ml $+30^\circ\text{C}$ warmem Et_2O über eine D_4 -Fritte filtriert, das Filtrat bei -30°C abgestellt. Nach 48 h wird die Mutterlauge bei -30°C entfernt (Glaskapillare) und das grobkristalline, rote Produkt dreimal mit -78°C kaltem Et_2O gewaschen. Getrocknet werden die Kristalle im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 0.88 g (2.20 mmol) = 51 % d.Th.

EA: $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{P}_2\text{Co}$, $\text{MG} = 400.46 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	14.72 %	15.47 %
gef.:	14.81 %	15.50 %

MS: (m/z) 400 (M^+ , 7 %)
 320 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_9$, 28 %)
 219 ($\text{Pr}^1_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPr}^{1+}$, 72 %)
 78 (C_6H_6^+ , 53 %)
 43 (Pr^{1+} , 100 %)

IR: (cm^{-1}) außer DPr^1 PE-Banden
 3040 (s) $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$
 3010 (s) $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$
 2760 (s) $\nu(\text{C-H}_{\text{alk}})$
 1497 (m) $\nu(\text{C-C-C}_{\text{alk}})$

16.4.4. Darstellung von $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85)

Eine Lösung von 34.97 g (57.82 mmol) $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (16) in 200 ml (2.238 mol) Benzol wird unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Aus der blavioletten wird unter H_2 -Aufnahme schnell eine rote Lösung, das Produkt fällt in feiner Form aus dieser aus. Nach 3 h Reaktionszeit filtriert man es über eine D_4 -Fritte ab und wäscht es solange mit Et_2O , bis das durchlaufende Filtrat* farblos ist. Anschließend trocknet man das rote, pulverige Produkt im HV bei $+20^\circ\text{C}$. Es ist in Lösungsmitteln (ausgenommen Benzol) bei $+20^\circ\text{C}$ instabil und kann nicht umkristallisiert werden.

Ausbeute: 31.16 g (54.21 mmol) = 94 % d.Th.

EA: $\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{P}_2\text{Co}$, MG = $574.77 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	10.25 %	10.78 %
gef.:	10.10 %	10.50 %

MS: Zersetzung des Komplexes

<u>IR:</u> (cm^{-1})	außer DCP-PP-Banden
3056 (s)	} $\nu(\text{C-H}_{\text{ext.}})$
3038 (s)	
3015 (s)	
2762 (s)	$\nu(\text{C-H}_{\text{int.}})$
1504 (m)	$\nu(\text{C-C-C}_{\text{asym.}})$

 * Bei einem vergleichbaren Versuch konnte im Kondensat (HV, +40°C) gaschromatographisch Cyclooctan (85.3 % d.Th.) nachgewiesen werden.

16.4.4.0.1. Umsetzung von $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) mit CO zu $\text{DCPPCoH}(\text{CO})_2$ (58)

Eine rote Aufschlämmung von 2.22 g (3.86 mmol) $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) in 70 ml THF wird bei +20°C an der Hg-Gasbürette unter einer CO-Atmosphäre gerührt. Mit der Zeit erhält man unter CO-Aufnahme eine intensiv gelbrote Lösung. Nach 7 h Reaktionszeit entfernt man das überschüssige Reaktionsgas. Massenspektrometrisch konnte die CO-Aufnahme zu 2.45 CO/Co bestimmt werden. Die flüchtigen Bestandteile der Lösung werden im HV bei +20°C abkondensiert. Gaschromatographisch ließen sich 217.98 mg (2.79 mmol) Benzol (72.3 % d.Th.) nachweisen. Der etwas zähe Rückstand wird aus 15 ml siedendem THF umkristallisiert (D₄) (+67°C → +20°C). Nach 72 h werden die Mutterlauge entfernt (Glaskapillare) und die gelben, feinen Kristalle dreimal mit

n-Pentan gewaschen. Anschließend trocknet man sie im ÖV bei +20°C.

Ausbeute: 1.54 g (2.79 mmol) = 72 % d.Th.

EA: $C_{27}H_{51}O_2P_2Co$, MG = 552.67 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	10.66 %	11.21 %
gef.:	10.86 %	11.37 %

MS: (m/z) 524 (M⁺-CO, 9 %)
 492 (M⁺-2CO-4H, 34 %)
 353 (C₇P(CH₂)₅PCy⁺, 54 %)
 83 (Cy⁺, 63 %)
 55 (C₄H₇⁺, 100 %)
 28 (CO⁺, 54 %)

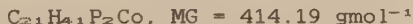
IR:^{**} (cm⁻¹) außer DCP-P-Banden
 1959 (vs) ν(CO)
 1894 (vs) ν(CO)
 1866 (sh) ν(Co-H)

^{**} Das IR-Spektrum zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit dem von DCPECoh(CO)₂¹¹.

16.4.5. Darstellung von $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (86)

1.96 g (4.41 mmol) $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_{13})$ (19) werden in 50 ml Benzol gelöst. Man gibt 70 ml n-Hexan hinzu, kühlt die Lösung auf -78°C und setzt sie bei dieser Temperatur an der Gasbürette unter eine H_2 -Atmosphäre. Unter H_2 -Aufnahme wird aus der anfangs blauvioletten "Lösung" (ein Teil des Benzols wird fest) eine rote. Nachdem 212 ml H_2 ($= 2\text{H}_2/\text{Co}$) aufgenommen worden sind, filtriert man die "Lösung" bei -78°C über eine D_4 -Fritte, löst letzte Reste des Produkts im Frittenrückstand mit -78°C kaltem n-Hexan und entfernt die flüchtigen Bestandteile des Filtrats bei -30°C im HV innerhalb von 48 h. Der glänzende, dunkelrote Rückstand besteht aus 86, das bei -30°C aufbewahrt wird.

Ausbeute: 1.50 g (3.62 mmol) = 82 % d.Th.



MS: Zersetzung des Komplexes

IR: (-50°C ; cm^{-1}) außer DPr^1PP -Banden

3064 (s)	} $\nu(\text{C-H}_{\text{alk}})$
3033 (s)	
3004 (s)	
2755 (s)	$\nu(\text{C-H}_{\text{alk}})$
1503 (m)	$\nu(\text{C-C}_{\text{alk}})$

16.4.6. Darstellung von DCPMCo(η^5 -C₆H₅Me) (93)

Eine dunkelgrüne Lösung von 1.00 g (1.73 mmol) DCPMCo(η^5 -C₆H₁₃) (14) in 3.52 g (38.20 mmol) Toluol wird an der Hg-Gasbürette bei +20°C unter einer H₂-Atmosphäre gerührt und färbt sich schnell unter H₂-Aufnahme intensiv rot. Nach beendeter H₂-Aufnahme, sie betrug 90 ml = 2.16 H₂/Co, werden die flüchtigen Bestandteile der Lösung bei +40°C im HV entfernt. Der Rückstand wird in Et₂O aufgenommen, auf +30°C erwärmt und über eine D₄-Fritte filtriert, das Filtrat bei -30°C abgestellt. Nach 48 h entfernt man die Mutterlauge bei -30°C (Glaskapillare) und wäscht die zurückbleibenden roten Kristalle dreimal mit -30°C kaltem Et₂O. Getrocknet werden sie im öV bei +20°C.

Ausbeute: 0.76 g (1.36 mmol) = 79 % d.Th.

EA: C₃₂H₃₅P₂Co, MG = 560.74 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	10.51 %	11.05 %
gef.:	10.28 %	10.65 %

IR: (cm⁻¹) außer DCPM-Banden

3052 (m)	}	ν (C-H _{ar})
3032 (m)		
3007 (m)		
2710 (s)		ν (C-H _{alk})
1510 (m)		ν (C-C-C _{alk})

16.4.7. Darstellung von $\text{DCPMCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (94)

Eine dunkelgrüne Lösung von 2.00 g (3.47 mmol) $\text{DCPMCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5)$ (14) in 12.46 g (117.36 mmol) o-Xylol wird an der Hg-Gasbürette bei +20°C unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Die Lösung färbt sich unter H_2 -Aufnahme sofort intensiv rot. Nach beendeter H_2 -Aufnahme, sie betrug 117 ml = 2.14 H_2/Co , werden die flüchtigen Bestandteile im HV bei +20°C abkondensiert. Gaschromatographisch konnten 306.85 mg (2.73 mmol) Cyclooctan (78.7 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der Rückstand wird in ca. 10 ml o-Xylol gelöst, man gibt 20 ml Et_2O hinzu, filtriert bei +40°C (D_4) und stellt das Filtrat bei -30°C ab. Nach 5 d werden die Mutterlauge bei -30°C entfernt (Glaskapillare), die roten, glänzenden Kristalle dreimal mit -30°C kaltem Et_2O gewaschen und anschließend im ÖV bei +20°C getrocknet.

Ausbeute: 1.65 g (2.87 mmol) = 83 % d.Th.

EA: $\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{P}_2\text{Co}$, MG = 574.77 g mol^{-1}

	Co	P
ber.:	10.25 %	10.78 %
gef.:	10.09 %	10.62 %

MS: Zersetzung des Komplexes

IR: (cm^{-1}) außer DCPM-Banden

3051 (s)	} $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}} \text{ + .})$
3039 (s)	
2995 (s)	
1515 (w)	$\nu(\text{C-C-C}_{\text{ar}} \text{ + .})$
1503 (m)	$\nu(\text{C-C-C}_{\text{ar}} \text{ + .})$

16.4.8. Darstellung von $\text{DCPMCo}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_7\text{Me}_2)$ (95)

1.18 g (2.05 mmol) $\text{DCPMCo}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_7\text{Me}_2)$ (14) werden in 15 ml (12.99 mmol) p-Xylol gelöst an der Hg-Gasburette bei $+20^\circ\text{C}$ unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Man erhält unter H_2 -Aufnahme aus der anfangs intensiv dunkelgrünen Lösung schnell eine intensiv dunkelrote. Nach 5 h Reaktionszeit zieht man das überschüssige Reaktionsgas ab. Massenspektrometrisch ließ sich die H_2 -Aufnahme zu 1.99 H_2/Co bestimmen. Man kondensiert alle flüchtigen Bestandteile der Lösung im HV bei $+20^\circ\text{C}$ ab. Gaschromatographisch konnten 169.98 mg (1.51 mmol) Cyclooctan (73.7 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der Rückstand wird in 30 ml Et_2O aufgenommen und bei $+30^\circ\text{C}$ filtriert (D_4), das Filtrat bei -30°C abgestellt. Nach 24 h entfernt man die Mutterlauge bei -30°C mit Hilfe einer Glaskapillare, wäscht die zurückbleibenden Kristalle dreimal mit -78°C kaltem n-Pentan und trocknet sie anschließend im öV bei $+20^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 0.89 g (1.55 mmol) = 76 % d.Th.

EA: $C_{33.3}H_{57}P_2Co$, MG = 574.77 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	10.25 %	10.78 %
gef.:	10.18 %	10.78 %

MS: Zersetzung des Komplexes

IR:^{**} (cm⁻¹) außer DCPM-Banden
 2732 (s) $\nu(C-H_{arom})$
 1516 (m) $\nu(C-C-C_{arom})$

^{**} Das IR-Spektrum zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit dem von $DCPECo(\eta^5-C_6H_5Me_2)^{11}$ (96).

16.5. Synthesen von zweikernigen Bisphosphan- cobaltkomplexen mit Arenbrücken

16.5.1. Darstellung von $\langle (DPr^1 PPhCo)(\mu, \eta^3: \eta^3-C_6H_6) \rangle$ (99)

Eine blauviolette Lösung von 2.13 g (4.79 mmol) $DPr^1 PPhCo(\eta^3-C_6H_5)_2$ (19) in 10 ml (111.89 mmol) Benzol wird bei +6°C an der Gasbürette unter einer H₂-Atmosphäre gerührt. Nachdem die theoretische H₂-Menge von 208 ml (= 2H₂/Co) aufgenommen worden und ein kleiner Teil des dunkelrotgrünen, zweikernigen Produkts 99 aus der Lösung ausgefallen ist, bringt man diese schnell auf eine

D₄-Fritte, filtriert ab und überführt den löslichen Anteil des Frittenrückstands mit Benzol in das Filtrat. Das intensiv rote Filtrat wird mit der Zeit dunkler, und aus der rotgrün erscheinenden Lösung fallen feine, glänzende Kristalle aus. Nach 6 h dekantiert man die Mutterlauge von den dunkelroten Kristallen ab und wäscht sie dreimal mit Et₂O. Getrocknet werden sie im öV bei +20°C.

Ausbeute: 1.00 g (1.34 mmol) = 56 % d.Th.*'

EA: C₃₆H₇₄P₄Co₂, MG = 748.84 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	15.74 %	16.54 %
gef.:	15.72 %	16.52 %

MS: Zersetzung des Komplexes

IR:** (cm⁻¹) außer DPr⁴PP-Banden
 3030 (s) ν(C-H₂₁₋₂₄.)
 605 (s) δ(C-C-C₂₁₋₂₄)

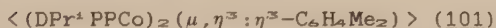
*' Bei einem vergleichbaren Versuch, bei dem anstatt Benzol Et₂O dem Filtrat zugesetzt wurde, konnte eine Ausbeute erzielt werden, die 61 % d.Th. entsprach.

** Das IR-Spektrum hat eine sehr große Ähnlichkeit mit dem von <(DCPECo)₂(μ,η³:η³-C₆H₄Me₂)>¹¹, (100).

16.5.1.0.1. Umsetzung von $\langle (\text{DPr}^1 \text{PPCo})_2 (\mu, \eta^3 : \eta^3 - \text{C}_6\text{H}_6) \rangle$ (99)
mit CO

0.71 g (0.95 mmol) $\langle (\text{DPr}^1 \text{PPCo})_2 (\mu, \eta^3 : \eta^3 - \text{C}_6\text{H}_6) \rangle$ (99) werden in 5 ml THF aufgeschlämmt an der Hg-Gasbürette bei +20°C unter einer CO-Atmosphäre gerührt. Unter CO-Aufnahme erhält man aus der zunächst dunkelroten Aufschlämmung eine gelbe Lösung, die mit der Zeit etwas rötlicher wird. Die CO-Aufnahme berechnete sich nach dem Entfernen des überschüssigen Reaktionsgases zu 3.07 CO/Co, die Reaktionszeit betrug 24 h. In den im HV bei +40°C umkondensierten flüchtigen Anteilen befanden sich lt. GC 72.65 mg (0.93 mmol) Benzol (97.9 % d.Th.). Der Rückstand besteht aus einem roten, sehr zähen Öl, das nicht genau charakterisiert werden konnte.

16.5.2. Darstellung von



2.36 g (5.31 mmol) $\text{DPr}^1 \text{PPCo}(\eta^5 - \text{C}_8\text{H}_{15})$ (19) werden in 40 ml p-Xylol gelöst bei +20°C an der Gasbürette unter einer H₂-Atmosphäre gerührt. Unter H₂-Aufnahme (die ersten ca. 200 ml werden schnell aufgenommen, die restlichen ca. 48 ml langsamer; $\Sigma = 248 \text{ ml} = 97.4 \% \text{ d.Th. bei } 2 \text{ H}_2/\text{Co}$) wird aus der blauvioletten Lösung schnell eine rote. Diese Lösung wird mit der Zeit dunkler, dabei fällt das Produkt glänzend, feinkristallin aus. Nach beendeter H₂-Aufnahme bringt man das feine Produkt auf eine D₄-Fritte und wäscht es dreimal mit Et₂O. Anschließend trocknet man die roten

Kristalle im ÖV bei +20°C. Ein Umkristallisieren der Verbindung ist nicht möglich.

Ausbeute: 1.56 g (2.01 mmol) = 76 % d.Th.

EA: $C_{38}H_{78}P_4CO_2$, MG = 776.90 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	15.17 %	15.95 %
gef.:	15.20 %	15.69 %

MS: Zersetzung des Komplexes

IR:** (cm⁻¹) außer DPr¹ PP-Banden
 3032 (s) $\nu(C-H_{alk.})$
 605 (s) $\delta(C-C-C_{alk.})$

**' Das IR-Spektrum zeigt eine sehr große Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum von $\langle (DPr^1 PPCo)_2(\mu, \eta^3: \eta^3-C_6H_6) \rangle$ (99), siehe 16.5.1., Seite 216 und $\langle (DCPECo)_2(\mu, \eta^3: \eta^3-C_6H_4Me_2) \rangle^{11}$ (100).

16.6. Synthesen von Bisphosphan-
(η^4 -dien)hydridocobalt-Komplexen

16.6.1. Darstellung von DCPPCoH(η^4 -C₈H₈) (44)

Eine rote Aufschlämmung von 2.90 g (5.05 mmol) DCPPCo(η^5 -C₅H₇) (85) und 5 ml (46.34 mmol) 2,5-Norbornadien in 30 ml THF wird 24 h bei +20°C gerührt. Man bringt die nun gelbe Aufschlämmung auf eine D₄-Fritte, filtriert ab, wäscht den gelben Frittenrückstand dreimal mit wenig THF und kristallisiert anschließend aus siedendem Toluol, dem etwas 2,5-Norbornadien zugefügt wird, um. Das intensiv rotgelbe Filtrat bleibt bei +20°C stehen. Nach 24 h dekantiert man die Mutterlauge von den feinen gelben Kristallen ab, wäscht diese dreimal mit Et₂O und trocknet sie anschließend im ÖV bei +20°C.

Ausbeute: 2.43 g (4.13 mmol) = 82 % d.Th.

EA: C₃₄H₅₉P₂Co, MG = 588.80 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	10.00 %	10.52 %
gef.:	9.10 %	9.62 %

MS: (m/z) 588 (M⁺, 100 %)
353 (Cy₂P(CH₂)₃PCy⁺, 44 %)

<u>IR.</u> (cm ⁻¹)	außer DCPD-Banden
3094 (w)	} $\nu(\text{C-H}_{\text{ar.}})$
3077 (w)	
3050 (w)	
3033 (m)	
3016 (w)	
1934 (m)	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1496 (w)	$\nu(\text{C}=\text{C})$

16.6.2.1. Darstellung von DCPD $\text{Co}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6)$ (49)
aus DCPD $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) und 1,3-Cyclohexadien

0.90 g (1.57 mmol) DCPD $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) werden mit 1 ml (10.50 mmol) 1,3-Cyclohexadien und 9 ml THF versetzt. Die intensiv rote Aufschlämmung wird bei +20°C gerührt; sie wird mit der Zeit immer heller. Nach 24 h bringt man die nun gelb-beigefarbene Aufschlämmung auf eine D₂-Fritte, filtriert ab und wäscht das feinkristalline Produkt* dreimal mit THF. Anschließend trocknet man es im ÖV bei +20°C. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im HV bei +20°C umkondensiert. Gaschromatographisch konnte die berechnete Menge Benzol nachgewiesen werden.

Ausbeute: 0.84 g (1.46 mmol) = 93 % d.Th.

EA: C₂₂H₂₀P₂Co, MG = 576.79 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	10.22 %	10.74 %
gef.:	10.29 %	10.93 %

MS: (m/z) 576 (M^+ , 32 %)
 492 ($M^+ - C_6H_{12}$, 26 %)
 353 ($Cy_2P(CH_2)_3PCy^+$, 100 %)
 83 (Cy^+ , 19 %)
 78 ($C_6H_6^+$, 68 %)

IR:** (cm⁻¹) außer DCPD-Banden
 3059 (m) $\nu(C-H_{arom.})$
 3022 (s) $\nu(C-H_{arom.})$
 2995 (s) $\nu(C-H_{aliph.})$
 1875 (s) $\nu(Co-H)$
 1496 (w) $\nu(C=C)$

 *') Das beigefarbene, schwerlösliche Produkt kann aus +60°C warmem Toluol umkristallisiert werden (D₄). Aus dem bei +20°C stehenden Filtrat fällt es allerdings wiederum feinkristallin aus und wird, nachdem die Mutterlauge kapillar entfernt worden ist, dreimal mit Et₂O gewaschen und anschließend im ÖV bei +20°C getrocknet.

**') Das IR-Spektrum ist identisch mit dem unter 16.6.2.2., Seite 222 beschrieben.

16.6.2.2. Darstellung von DCPPCoH($\eta^4-C_6H_8$) (49) aus DCPPCo($\eta^5-C_6H_7$) (85) und Cyclohexen

2.46 g (4.28 mmol) DCPPCo($\eta^5-C_6H_7$) (85) werden mit 15 ml (148.08 mmol) Cyclohexen und 15 ml THF versetzt. Die rote Aufschlämmung wird 20 h bei +40°C gerührt, sie hellt sich

dabei auf und geht in eine gelb-beigefarbene über. Das feinverteilte Produkt wird bei +20°C über eine D₄-Fritte abfiltriert, dreimal mit Et₂O gewaschen und anschließend im öV bei +20°C getrocknet.

Ausbeute: 1.49 g (2.58 mmol) = 60 % d.Th.



IR:** (cm⁻¹) außer DCP-PP-Banden

3059 (m) $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$

3022 (s) $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$

2995 (s) $\nu(\text{C-H}_{\text{aliph}})$

1875 (s) $\nu(\text{Co-H})$

1496 (w) $\nu(\text{C=C})$

** Das IR-Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe von DCPPCoH(η^4 -C₆H₆) (49), vgl. 16.6.2.1., Seite 221.

16.6.2.3. Darstellung von DCPPCoH(η^4 -C₆H₆) (49)

aus (η^3 -C₆H₇)Co(η^4 -C₆H₆) (50) und DCP (6)

0.97 g (4.45 mmol) (η^3 -C₆H₇)Co(η^4 -C₆H₆) (50) werden mit 20 ml (4.64 mmol) einer 0.232 molaren DCP (6)/Et₂O-Lösung versetzt. Man fügt 20 ml Benzol hinzu und erwärmt die rote Lösung 18 h auf +60°C, das gelbe Produkt fällt mit der Zeit aus. Die flüchtigen Bestandteile der Aufschlammung werden im

HV bei +20°C entfernt. Der Rückstand wird in 40 ml THF aufgenommen, über eine D₄-Fritte abfiltriert, dreimal mit viel THF gewaschen** und anschließend im öV bei +20°C getrocknet.

Ausbeute: 1.57 g (2.72 mmol) = 61 % d.Th.

EA: C₃₃H₅₉P₂Co, MG = 576.79 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	10.22 %	10.74 %
gef.:	10.26 %	10.98 %

MS: (m/z) 576 (M⁺, 18 %)
 492 (M⁺-C₆H₁₂, 15 %)
 353 (Cy₂P(CH₂)₃PCy⁺, 100 %)
 83 (Cy⁺, 9 %)
 78 (C₆H₆⁺, 31 %)

IR:** (cm⁻¹) außer DCP-P-Banden
 3059 (m) ν(C-H_{arom.})
 3022 (s) ν(C-H_{arom.})
 2995 (s) ν(C-H_{aliph.})
 1875 (s) ν(Co-H)
 1496 (w) ν(C=C)

 * Das feinkristalline Produkt läßt sich nur sehr schlecht umkristallisieren (z.B. aus +60°C Toluol).

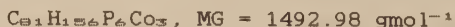
** Das IR-Spektrum zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem von

DCPMC_oH(η^4 -C₆H₆) (51), vgl. 16.6.3., Seite 225, und ist identisch mit dem unter 16.6.2.1., Seite 221 beschriebenen.

16.6.2.0.1. Umsetzung von DCPPC_oH(η^4 -C₆H₆) (49) mit H₂

Eine beigefarbene Aufschlämmung von 1.97 g (3.42 mmol) DCPPC_oH(η^4 -C₆H₆) (49) in 15 ml THF wird bei +20°C an der Hg-Gasbürette unter einer H₂-Atmosphäre gerührt und verfärbt sich unter H₂-Aufnahme mit der Zeit über olivgrün nach intensiv dunkelblau. Nach 3 h Reaktionszeit entfernt man das überschüssige Reaktionsgas. Massenspektrometrisch konnte die H₂-Aufnahme zu 2.52 H₂/Co bestimmt werden. Man filtriert (D₄) den feinen dunkelblauen Feststoff ab, wäscht ihn dreimal mit THF und trocknet ihn anschließend im ÖV bei +20°C. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im HV bei +20°C umkondensiert. Gaschromatographisch konnte die berechnete Menge Cyclohexan nachgewiesen werden.

Ausbeute: 1.27 g (0.85 mmol) = 75 % d.Th.



MS: Zersetzung des Komplexes

IR:^{**} (cm⁻¹) außer DCP_P-Banden
1922 (m) $\nu(\text{Co-H})$

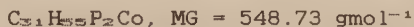
^{**} Das IR-Spektrum ist identisch mit dem unter 16.3.4., Seite 202 beschriebenen.

16.6.3. Darstellung von DCPMCoH(η^4 -C₆H₆) (51)

aus (η^3 -C₆H₇)Co(η^6 -C₆H₆) (50) und DCPM (4)

0.44 g (2.02 mmol) (η^3 -C₆H₇)Co(η^6 -C₆H₆) (50) und 0,91 g (2.23 mmol) DCPM (4) werden in 20 ml Benzol 24 h bei +60°C gerührt. Die anfangs intensiv rote Lösung wird mit der Zeit gelblicher. Man befreit das Produkt im HV bei +20°C von den flüchtigen Bestandteilen und kristallisiert anschließend den rotgelben Rückstand aus siedendem Et₂O um (D₄). Das Filtrat wird bei -30°C abgestellt. Nach 72 h werden die Mutterlauge bei -30°C entfernt (Glaskapillare), die zurückbleibenden gelben Kristalle dreimal mit kaltem Et₂O (-78°C) gewaschen und anschließend im öV bei +20°C getrocknet.

Ausbeute: 0.61 g (1.11 mmol) = 55 % d.Th.



MS: (m/z) 548 (M⁺, 49 %)
 464 (M⁺-C₆H₁₂, 88 %)
 83 (Cy⁺, 50 %)
 55 (C₄H₇⁺, 100 %)

IR:** (cm⁻¹) außer DCPM-Banden
 3040 (s) ν (C-H_{ar} = f.)
 3028 (s) ν (C-H_{ar} = f.)
 2980 (s) ν (C-H_{aliph.})
 1819 (s) ν (Co-H)
 1786 (s) ν (Co-H)
 1489 (w) ν (C=C)

 ** Das IR-Spektrum zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem von
 DCPPCoH(η^4 -C₆H₆) (49), vgl. 16.6.2.1., Seite 221.

16.6.4. Darstellung von DPr¹PPCoH(η^4 -C₆H₆) (52)

2.04 g (4.59 mmol) DPr¹PPCo(η^3 -C₆H₅) (19) werden in 20 ml Benzol unter einer H₂-Atmosphäre bei +20°C gerührt. Aus der zunächst blauvioletten Lösung wird unter H₂-Aufnahme schnell eine intensiv rote. Nachdem die H₂-Aufnahme (Blasenzähler!) langsamer geworden ist, wird die Lösung auf -78°C gekühlt und mit 10 ml (104.95 mmol) -78°C kaltem 1,3-Cyclohexadien versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch auf +20°C kommen, dabei wird die Lösung gelbrot. Nach 24 h kondensiert man die flüchtigen Bestandteile im HV bei +40°C ab** und kristallisiert den gelben Rückstand aus Et₂O um (D₄). Das gelbe Filtrat wird bei -78°C abgestellt. Die Mutterlauge wird nach 24 h bei -78°C entfernt (Glaskapillare) und die zurückbleibenden dunkelgelbrotten Kristalle dreimal mit -78°C kaltem Et₂O gewaschen. Getrocknet werden sie anschließend im öV bei +20°C.

Ausbeute: 1.50 g (3.60 mmol) = 78 % d.Th.

EA: C₂₁H₄₃P₂Co, MG = 416.51 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	14.15 %	14.87 %
gef.:	13.96 %	14.61 %

MS: (m/z) 416 (M^+ , 26 %)
 334 ($M^+ - C_6H_{10}$, 24 %)
 233 ($Pr^+ \geq P(CH_2)_3 PPr^{+}$, 100 %)
 78 ($C_6H_6^+$, 62 %)
 43 (Pr^{+} , 98 %)

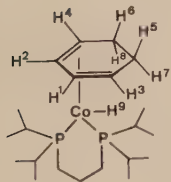
IR: (cm^{-1}) außer $DPr^+ PP$ -Banden
 3043 (s) }
 3032 (s) } $\nu(C-H_{ar.})$
 3023 (m) }
 2970 (sh) $\nu(C-H_{aliph.})$
 1869 (s) $\nu(C=O)$

$^{31}P(^1H)$ -NMR: (d_8 -THF; 32.4 MHz)

-50°C: $\delta = +58.4$ ppm
 -110°C: $\delta_A = +62.5$ ppm
 $\delta_B = +55.3$ ppm

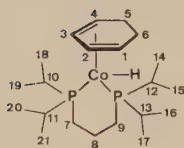
$^1H(^{31}P)$ -NMR: (-100°C; d_8 -THF; 400.1 MHz)

Kern	δ/ppm
1	4.86
2	4.77
3	2.72
6	2.27
9	-17.91
1-6	2.83 ^{a)}
7-9	-3.79 br ^{a)}



a) bei +27°C Meßtemperatur

^{13}C (^1H) -NMR: (-105°C ; $\text{d}_8\text{-THF}$; 75.5 MHz)



Kern	δ/ppm	Multipli.	$J(\text{C,H})/\text{Hz}$
[1	52.3	d	148 ± 2
4	47.7	d	152 ± 3
[2	84.9	d	162 ± 2
3	76.3	d	167 ± 2
[5	27.2	t	129 ± 2
6	20.3	t	129 ± 2
[7	24.1	t	
8	23.8	t	
9	23.1	t	
[10	33.7	d	129 ± 3
11	31.3	d	128 ± 3
12 ^{a)}			
[13	25.0	d	
[14	20.8	q	
15	20.6	q	
16	19.9	q	
17	19.3	q	
18	18.8	q	
19	17.5	q	
20	17.0	q	
[21	15.6	q	

a) unter LM-Signal

*' Bei einem vergleichbaren Versuch konnte im Kondensat gaschromatographisch u.a. Cyclooctan (87.2% d.Th.) nachgewiesen werden.

16.6.5. Darstellung von $\text{DCPPCoH}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6)$ (53)

13.99 g (24.34 mmol) $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) werden in 40 ml (454.49 mmol) Cyclopenten aufgeschlämmt. Man gibt 40 ml THF hinzu und erhitzt die rote Aufschlämmung 17 h unter Rückfluß zum Sieden. Man erhält mit der Zeit eine dunkelbraune Aufschlämmung. Diese wird bei $+20^\circ\text{C}$ filtriert (D_4) und der Frittenrückstand* dreimal mit Et_2O gewaschen. Anschließend kristallisiert man aus $+60^\circ\text{C}$ warmem Toluol um, dazu benötigt man ca. 2.5 l Toluol. Aus dem dunklen Filtrat fallen bei $+20^\circ\text{C}$ mit der Zeit glänzende Kristalle aus. Diese werden nach 48 h von der Mutterlauge mit Hilfe einer Glaskapillare befreit, dreimal mit Et_2O gewaschen und anschließend im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$ getrocknet.

Ausbeute:* 7.82 g (13.90 mmol) = 57 % d.Th.

EA: $\text{C}_{32}\text{H}_{57}\text{P}_2\text{Co}$, MG = $562.76 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	10.47 %	11.01 %
gef.:	10.55 %	10.93 %

MS: (m/z) 560 ($\text{M}^+ - \text{H}_2$, 100 %)
 353 ($\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PCy}^+$, 87 %)
 83 (Cy^+ , 13 %)

IR: (cm^{-1})	außer DCP-PP-Banden
3092 (m)	} $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$
3075 (m)	
3055 (w)	
2726 (s)	$\nu(\text{C-H}_{\text{alk}})$
1905 (s)	$\nu(\text{Co-H})$

* Bei einem vergleichbaren Versuch konnte die Rohprodukt-
ausbeute zu 89 % d.Th. bestimmt werden.

In dem Filtrat konnten, nachdem die flüchtigen Bestand-
teile im HV bei $+40^\circ\text{C}$ umkondensiert worden waren,
gaschromatographisch Benzol (77.1 % d.Th.) und Cyclo-
pentan (70.8 % d.Th.) nachgewiesen werden.

16.6.5.0.1. Umsetzung von $\text{DCPPCoH}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)$ (53)
mit CO zu $\text{DCPPCo}(\text{CO})(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)$ (57)

0.71 g (1.26 mmol) $\text{DCPPCoH}(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_6)$ (53) in 20 ml THF werden
an der Hg-Gasbürette unter einer CO-Atmosphäre bei $+20^\circ\text{C}$
gerührt. Aus der zunächst dunkelbraunen Aufschlämmung wird
unter CO-Aufnahme mit der Zeit eine gelbe. Nach 18 h
Reaktionszeit zieht man das überschüssige Reaktionsgas ab.
Massenspektrometrisch ließ sich die CO-Aufnahme zu
1.39 CO/Co bestimmen. Man bringt die Aufschlämmung auf eine
 D_4 -Fritte, filtriert ab und wäscht den Frittenrückstand
dreimal mit Et_2O . Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats
werden im HV bei $+20^\circ\text{C}$ umkondensiert. Gaschromatographisch
konnten nur 3.43 mg (0.05 mmol) CpH (4.0 % d.Th.) und

1.41 mg (0.02 mmol) Cyclopentan (1.6 % d.Th.) nachgewiesen werden. Das gelbe Produkt wird aus siedendem Toluol umkristallisiert (+111°C -> +20°C). Nach 24 h werden die Kristalle von der Mutterlauge mit Hilfe einer Glaskapillare befreit, dreimal mit Et₂O gewaschen und anschließend im öV bei +20°C getrocknet.

Ausbeute: 0.70 g (1.18 mmol) = 94 % d.Th.

EA: C₃₃H₅₇OP₂Co, MG = 590.77 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	9.98 %	10.48 %
gef.:	9.69 %	10.36 %

MS: (m/z) 562 (M⁺-CO, 40 %)
 353 (C₂₂P(CH₂)₂PCy⁺, 100 %)
 83 (Cy⁺, 23 %)
 55 (C₄H₇⁺, 69 %)
 28 (CO⁺, 17 %)

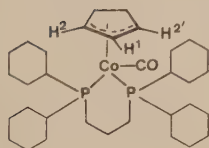
IR: (THF-Lsg.; cm⁻¹) außer DCP-PP-Banden
 1896 (s) ν(CO)

³¹P(¹H)-NMR: (GT; d₈-Toluol; 32.4 MHz) δ = +35.8 ppm

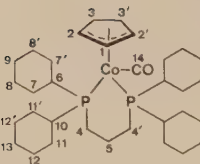
¹H(³¹P)-NMR: (+27°C; d₈-Toluol; 400.1 MHz)

Kern δ/ppm

1	4.29
2,2'	3.23



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (+40°C; $\text{d}_6\text{-Toluol}$; 75.5 MHz)



Kern	δ/ppm	Multipli.	$J(\text{C,H})/\text{Hz}$	$J(\text{P,C}+\text{P}',\text{C})/\text{Hz}$
1	71.5	d	174 ± 2	5.1
2, 2'	55.1	d	156 ± 2	9.2
3, 3'	31.8	t	130 ± 2	
4, 4'	21.7	t	128 ± 2	20.3
5	22.5	t	128 ± 2	11.2
6	41.0	d	127 ± 2	24.4
10	35.4	d	122 ± 2	13.2
7, 7'	29.8	t		
8, 8'	28.0			
9, 9'	27.7			
11, 11'	27.2			
12, 12'	26.9			
13, 13'	26.8			
14	210.9 ^{a)}			

a) bei -80°C Meßtemperatur

16.6.5.0.2. Umsetzung von $\text{DCPPCoH}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6)$ (53)

mit H_2 zu $\langle \text{DCPPCoH}_2 \rangle_{\text{Z}}$ (59)

1.01 g (1.79 mmol) $\text{DCPPCoH}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_6)$ (53) werden in 20 ml THF bei +20°C an der Hg-Gasbürette unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Aus der zunächst dunkelbraunen Aufschlämmung wird mit der Zeit eine dunkelblaue. Nach 24 h wird das überschüssige Reaktionsgas abgezogen. Massenspektrometrisch ließ sich die H_2 -Aufnahme* zu 2.21 H_2/Co bestimmen. Man

bringt die Aufschlämmung auf eine D₄-Fritte, filtriert ab und wäscht den Frittenrückstand dreimal mit Et₂O. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im HV bei +20°C umkondensiert. Gaschromatographisch konnten 79.34 mg (1.13 mmol) Cyclopentan (63.1 % d.Th.**') nachgewiesen werden. Das dunkelblaue Produkt wird aus +60°C warmem Toluol umkristallisiert, das Filtrat bleibt bei +20°C stehen. Nach 48 h werden die dunkelblauen, glänzenden Kristalle von der Mutterlauge befreit (Glaskapillare), dreimal mit Et₂O gewaschen und anschließend im ÖV bei +20°C getrocknet.

Ausbeute: 0.80 g (0.54 mmol) = 91 % d.Th.

EA: C₈₁H₁₅₆P₄Co₃, MG = 1492.98 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	11.84 %	12.45 %
gef.:	11.51 %	12.29 %

MS: Zersetzung des Komplexes

IR:** (cm⁻¹) außer DCP-PP-Banden

1922 (m) ν (Co-H)

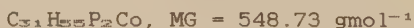
** Bei einem vergleichbaren Versuch betrug der Korrelationsfaktor 0.94 .

** Das IR-Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe von <DCPPCoH₂>₃ (59), vgl. 16.3.4., Seite 202.

16.6.6. Darstellung von DCPECoH(η^4 -C₅H₅) (54)

Eine rote Lösung von 1.58 g (2.68 mmol) DCPECo(η^5 -C₅H₅Me₂) (96) in 20 ml (227.24 mmol) Cyclopenten läßt man bei +20°C stehen. Mit der Zeit scheiden sich aus dieser feine, glänzende Kristalle ab. Die dunkelroten Kristalle werden nach 5 d von der Mutterlauge mit Hilfe einer Glaskapillare befreit, dreimal mit Et₂O gewaschen und anschließend im ÖV bei +20°C getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile der Mutterlauge werden im HV bei +20°C umkondensiert. Gaschromatographisch konnten 290.80 mg (2.74 mmol) p-Xylol (102.2 % d.Th.) und 148.05 mg (2.11 mmol) Cyclopentan (78.7 % d.Th.) nachgewiesen werden.

Ausbeute: 0.95 g (1.73 mmol) = 65 % d.Th.



MS: (m/z) 548 (M⁺, 7 %)
 546 (M⁺-H₂, 41 %)
 355 (Cy₂P(CH₂)₂POCY⁺, 100 %)
 339 (Cy₂P(CH₂)₂PCY⁺, 26 %)
 55 (C₄H₇⁺, 64 %)

IR: (cm⁻¹) außer DCPE-Banden

3060 (m)	} $\nu(\text{C-H}_{\text{cycl.}})$
3048 (s)	
3028 (m)	
2802 (s)	$\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$
2738 (s)	$\nu(\text{C-H}_{\text{alkyl}})$
1912 (m)	$\nu(\text{Co-H})$

16.6.7. Darstellung von DCPPCoH(η^4 -C₄H₆) (61)

Zu einer -78°C kalten Aufschlämmung von 0.99 g (1.72 mmol) DCPPCo(η^5 -C₅H₇) (85) in 20 ml THF gibt man 5 ml (69.44 mmol) -78°C kaltes 1,3-Butadien und läßt den Reaktionsansatz anschließend auf +20°C kommen. Es entsteht aus der zunächst intensiv roten mit der Zeit eine braune Aufschlämmung; überschüssiges 1,3-Butadien wird einfach abgeblasen. Nach 18 h Reaktionszeit bringt man das feinkristalline Produkt auf eine D₄-Fritte, filtriert ab und wäscht es dreimal mit THF. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im HV bei +20°C umkondensiert. Gaschromatographisch konnten 128.83 mg (1.65 mmol) Benzol (95.9 % d.Th.) nachgewiesen werden. Das Produkt wird aus Toluol umkristallisiert (+80°C -> +20°C). Nach 72 h entfernt man die Mutterlauge (Glaskapillare), wäscht die braunen, glänzenden Kristalle dreimal mit Et₂O und trocknet sie anschließend im ÖV bei +20°C.

Ausbeute: 0.70 g (1.27 mmol) = 74 % d.Th.

EA: C₃₁H₅₇P₂Co, MG = 550.75 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	10.70 %	11.25 %
gef.:	10.52 %	10.96 %

MS: (m/z) 550 (M⁺, 8 %)
 493 (M⁺-C₄H₇, 4 %)
 353 (C₂₂P(CH₂)₃PCy⁺, 100 %)
 83 (Cy⁺, 10 %)

IR: (cm^{-1}) außer DCPD-Banden
 3035 (m) $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$
 2919 (s) $\nu(\text{C-H}_{\text{aliph.}})$
 1912 (m) $\nu(\text{Co-H})$
 1495 (w) $\nu(\text{C}=\text{C})$

16.6.8. Darstellung von $\text{DCPDCoH}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ (107)

1.50 g (2.61 mmol) $\text{DCPDCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) werden mit einer Lösung von 0.35 g (2.73 mmol) Naphthalin in 40 ml THF versetzt. Aus der zunächst roten Aufschlämmung wird bei $+20^\circ\text{C}$ mit der Zeit eine gelbe. Nach 24 h bringt man die Aufschlämmung auf eine D_4 -Fritte, filtriert ab und wäscht den Frittenrückstand dreimal mit THF. Das Produkt wird aus ca. 40 ml $+80^\circ\text{C}$ warmem Toluol umkristallisiert. Aus dem Filtrat fallen bei $+20^\circ\text{C}$ schnell feine Kristalle aus. Diese bringt man nach 48 h auf eine D_4 -Fritte, filtriert ab und wäscht das Produkt dreimal mit Et_2O . Anschließend trocknet man die gelben, nadelartigen Kristalle im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 0.95 g (1.52 mmol) = 58 % d.Th.

EA: $\text{C}_{37}\text{H}_{55}\text{P}_2\text{Co}$, $\text{MG} = 624.83 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	9.43 %	9.91 %
gef.:	9.52 %	9.89 %

MS: Zersetzung des Komplexes

IR: (cm^{-1}) außer DCPD-Banden

3067 (s)	}	$\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$
3054 (s)		
3015 (s)		
1879 (s)		$\nu(\text{Co-H})$
1580 (m)		$\nu(\text{C-C-C}_{\text{arom.}})$
1481 (s)		$\nu(\text{C-C-C}_{\text{arom.}})$

16.6.9. Darstellung von $\text{DCPDCoH}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ (108)

Eine rote Aufschlämmung von 1.80 g (3.13 mmol) $\text{DCPDCo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)$ (85) und 0.56 g (3.14 mmol) Anthracen in 60 ml THF geht bei $+20^\circ\text{C}$ innerhalb 1 h in eine gelbe über. Nach 24 h Reaktionszeit bringt man die Aufschlämmung auf eine D_4 -Fritte, filtriert ab und wäscht den Frittenrückstand dreimal mit THF. Das gelbe Produkt wird aus ca. 80 ml siedendem Toluol umkristallisiert, aus dem rotgelben Filtrat fällt es bei $+20^\circ\text{C}$ sofort wieder aus. Nach 2 h werden die gelben Kristalle auf einer D_4 -Fritte dreimal mit Et_2O gewaschen und anschließend im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$ getrocknet.

Ausbeute: 1.50 g (2.22 mmol) = 71 % d.Th.

EA: $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{P}_2\text{Co}$, $\text{MG} = 674.89 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	8.73 %	9.18 %
gef.:	8.60 %	8.95 %

MS: (m/z) 674 (M^+ , 2 %)
353 ($Cy_2P(CH_2)_3PCy^+$, 100 %)
178 ($C_{14}H_{10}^+$, 70 %)
83 (Cy^+ , 10 %)

IR: (cm^{-1}) außer DCP-PP-Banden
3044 (m) $\nu(C-H_{arom.})$
3005 (m) $\nu(C-H_{arom.})$
1882 (m) $\nu(CO-H)$
1472 (m) $\nu(C-C_{arom.})$

16.6.10. Darstellung von $DCPPCoH(\eta^5-C_{14}H_{10})$ (109)

Eine rote Aufschlammung von 1.68 g (2.92 mmol) $DCPPCo(\eta^5-C_6H_7)$ (85) und 0.63 g (3.53 mmol) Phenanthren in 40 ml THF wird bei $+20^\circ C$ gerührt und geht mit der Zeit in eine braungelbe über. Nach 24 h Reaktionszeit bringt man die Aufschlammung auf ein D_4 -Fritte, filtriert ab und wäscht den Frittenrückstand dreimal mit THF. Das Produkt wird aus ca. 25 ml $+80^\circ C$ warmem Toluol umkristallisiert, aus dem rotgelben Filtrat fallen bei $+20^\circ C$ feine, orangegelbe Kristalle aus. Nach 48 h dekantiert man die Mutterlauge ab, wäscht die zurückbleibenden Kristalle dreimal mit Et_2O und trocknet sie im ÖV bei $+20^\circ C$.

Ausbeute: 0.89 g (1.32 mmol) = 45 % d.Th.

EA: $C_{41}H_{61}P_2Co$, MG = 674.89 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	8.73 %	9.18 %
gef.:	8.64 %	8.98 %

MS: Zersetzung des Komplexes

IR: (cm⁻¹) außer DCP-P-Banden

3042 (m)	} $\nu(C-H_{arom.})$
3018 (m)	
3005 (m)	
1865 (s)	$\nu(Co-H)$

16.6.11. Darstellung von DCPMCoH($\eta^4-C_{14}H_{10}$) (112)

1.27 g (2.32 mmol) DCPMCo($\eta^5-C_6H_7$) (82) werden mit 0.50 g (2.81 mmol) Anthracen und 15 ml THF versetzt. Man rührt solange, bis alles Anthracen in Lösung gegangen ist und läßt die intensiv rote Lösung anschließend bei +20°C stehen. Nach 2 Wochen (!) entfernt man die Mutterlauge* mit Hilfe einer Glaskapillare, wäscht die roten, glänzenden Kristalle dreimal mit Et₂O und trocknet sie anschließend im ÖV bei +20°C.

Ausbeute: 0.90 g (1.39 mmol) = 60 % d.Th.

EA: $C_{37}H_{57}P_2Co$, MG = 646.83 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	9.11 %	9.58 %
gef.:	9.08 %	9.40 %

MS: (m/z) 646 (M⁺, 2 %)
 326 (C₁₇H₂₇PCH₂PHCy⁺, 2 %)
 178 (C₁₄H₁₉O⁺, 100 %)

IR: (cm⁻¹) außer DCPM-Banden

3049 (s)	}	ν (C-H _{arom.})
3039 (s)		
3028 (s)		
1870 (s)		ν (Co-H)

*² Bei einem vergleichbaren Versuch, bei dem die Ausbeute 90 % d.Th. entsprach, wurden die flüchtigen Bestandteile im HV bei +20°C umkondensiert. Gaschromatographisch konnte Benzol (95.4 % d.Th.) nachgewiesen werden.

16.7. Synthesen von Bisphosphancobalt-
 komplexen mit agostischem Wasserstoff

16.7.1. Darstellung von DCPPCo(η^4 -C₆H₅Me) (41)

Eine rote Aufschlämmung von 4.33 g (7.53 mmol) DCPPCo(η^3 -C₆H₇) (85) und 1.56 g (16.57 mmol) Norbornen in 20 ml THF wird 3 h zum Sieden erhitzt. Man erhält einen feinen roten Niederschlag in einer intensiv roten Lösung; diese ist etwas heller als die der Edukte. Man bringt das feine Produkt auf eine D₄-Fritte, fügt soviel THF zu, so daß sich das Produkt in der Siedehitze gerade löst und filtriert ab. Das Filtrat läßt man bei +20°C stehen. Nach 24 h entfernt man die Mutterlauge (Glaskapillare) und wäscht die roten Kristalle einmal mit THF. Sie werden nochmals aus siedendem THF, dem etwas Norbornen zugefügt wird, umkristallisiert (D₄). Die flüchtigen Bestandteile werden im HV bei +20°C umkondensiert. Gaschromatographisch konnten 609.93 mg (7.81 mmol) Benzol (103.7 % d.Th.) nachgewiesen werden. Nach 24 h wird die Mutterlauge mit Hilfe einer Glaskapillare entfernt, die roten Kristalle dreimal mit wenig THF gewaschen und anschließend bei +20°C im ÖV getrocknet.

Ausbeute:*' 2.00 g (3.39 mmol) = 45 % d.Th.

EA: $C_{34}H_{41}P_2Co$, MG = 590.82 g mol⁻¹

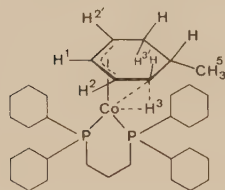
	Co	P
ber.:	9.97 %	10.48 %
gef.:	9.80 %	10.43 %

MS: (m/z) 590 (M⁺, 13 %)
 492 (M⁺-C₇H₁₁, 14 %)
 369 (C₇P(CH₂)₃POC₇⁺, 88 %)
 353 (C₇P(CH₂)₃PC₇⁺, 100 %)
 83 (C₇⁺, 28 %)

IR: (cm⁻¹) außer DCP-PP-Banden
 3038 (m) }
 3022 (w) } $\nu(C-H_{alk.})$
 2994 (m) }
 2816 (s) $\nu(C-H_{alk.})$

³¹P(¹H)-NMR: (-80°C; d₆-Toluol; 32.4 MHz) δ = +41.6 ppm

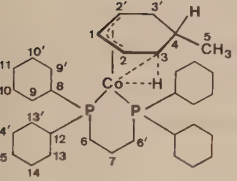
¹H(³¹P)-NMR: (+27°C; d₆-Toluol; 400.1 MHz)



Kern δ /ppm Multipli.

1	5.02	t
2,2'	3.81	m
3,3'	-0.66	br
5	0.90	d

^{13}C (^1H)-NMR: (-30°C ; $\text{d}_8\text{-THF}$; 75.5 MHz)



Kern	δ/ppm	Multipli.	$J(\text{C,H})/\text{Hz}$	$J(\text{P,C}+\text{P}',\text{C})/\text{Hz}$
1	87.3	d	164 ± 2	
2, 2'	58.0	d	156 ± 2	
3, 3'	35.1	t	122 ± 2	
4	26.2	d		
5	21.8	q	123 ± 2	
6, 6'	22.2	t		21.4
7	24.2	t		
8	39.2	d	123 ± 2	24.4
12	39.1	d	123 ± 2	24.4
9, 9', 13, 13'	30.5	t		
	30.2	t		
	28.6	t		
10, 10', 14, 14'	28.9	t		
	28.5	t		
	28.2	t		
11, 15	27.7	t		

*> Die Rohprodukt-Ausbeute betrug bei einem entsprechenden Versuch 79 % d.Th..

16.7.1.0.1. Umsetzung von $\text{DCPPCo}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})$ (41) mit H_2

Eine intensiv rote Aufschlämmung von 0.49 g (0.83 mmol) $\text{DCPPCo}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})$ (41) in 10 ml THF wird an der Hg-Gasbürette unter einer H_2 -Atmosphäre bei $+20^\circ\text{C}$ gerührt

und geht dabei unter H_2 -Aufnahme relativ schnell in eine dunkelblaue Aufschlammung über. Nach 3 h Reaktionszeit zieht man das überschüssige Reaktionsgas ab; die flüchtigen Bestandteile der Aufschlammung werden im HV bei $+40^\circ C$ entfernt. Gaschromatographisch ließen sich 55.01 mg (0.56 mmol) Methylcyclohexan (67.5 % d.Th.) nachweisen; die massenspektrometrisch bestimmte H_2 -Aufnahme korrelierte mit der gefundenen Menge an Methylcyclohexan, d.h. das Verhältnis von Wasserstoff zu Methylcyclohexan betrug 1.1. Der feinverteilte dunkelblaue HV-Rückstand, $\langle DCPPCoH_2 \rangle_x$ (59), ist pyrophor!

IR-Spektrum:** (cm^{-1}) außer DCP-PP-Banden

1922 (m) $\nu(Co-H)$

** Das IR-Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe von $\langle DCPPCoH_2 \rangle_x$ (59), vgl. 16.3.4., Seite 202.

16.7.2.1. Darstellung von $DPr^1PPCo(\eta^2-C_6H_5)(\eta^2-C_6H_4)$ (68) via hydrocobaltiertes Benzol

Eine blauviolette Lösung von 1.23 g (2.77 mmol) $DPr^1PPCo(\eta^3-C_6H_5)$ (19) in 20 ml Benzol wird bei $+20^\circ C$ unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt, sie wird unter H_2 -Aufnahme rot. Nachdem die H_2 -Aufnahme langsam (Blasenzähler!) erfolgt, wird die Lösung bei $-78^\circ C$ eingefroren. Nun wird unter Ethen-Atmosphäre gesetzt und man läßt auf $+20^\circ C$ kommen. Unter Rühren und Ethen-Aufnahme wird die intensiv rote

Lösung gelblicher. Nach beendeter Ethen-Aufnahme werden die flüchtigen Bestandteile im HV bei +20°C abkondensiert. Gaschromatographisch ließen sich 242.46 mg (2.16 mmol) Cyclooctan (78.0 % d.Th.) nachweisen, weiterhin Cyclohexan (0.2 %). Der dunkelgelbrote Rückstand wird in Ethen-gesättigtem Et₂O aufgenommen und über eine D₄-Fritte filtriert. Das Filtrat wird bei -78°C mit Ethen gesättigt und bei dieser Temperatur abgestellt. Nach 4 h dekantiert man die Mutterlauge ab und wäscht die rotgelben Kristalle dreimal mit -78°C kaltem, Ethen-gesättigtem Et₂O. Anschließend trocknet man sie bei -78°C -> +20°C im öV.

Ausbeute: 0.40 g (1.02 mmol) = 37 % d.Th.

IR:**¹ (-40°C; cm⁻¹) außer DPr¹ PP-Banden

3030 (s)	ν (C-H _{alk} .)
3005 (s)	ν (C-H _{alk} .)
2996 (vs)	ν (C-H _{alkyl} .)
1480 (s)	ν (C=C)

**¹ Das IR-Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe von DPr¹ PPCo(η^2 -C₂H₅)(η^2 -C₂H₄) (68), das via hydrocobaltiertes Toluol dargestellt wurde, siehe 16.7.2.2., Seite 247.

16.7.2.2. Darstellung von $\text{DPr}^1 \text{PPCo}(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{18})(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_4)$ (68)
via hydrocobaltiertes Toluol

Eine blauviolette Lösung von 2.95 g (6.64 mmol) $\text{DPr}^1 \text{PPCo}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})$ (19) in 20 ml Toluol wird bei -30°C unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt, sie wird unter H_2 -Aufnahme intensiv rot. Nachdem die H_2 -Aufnahme langsam (Blasenzähler!) erfolgt, wird die Lösung unter einer Ethen-Atmosphäre gerührt, währenddessen läßt man sie auf $+20^\circ\text{C}$ kommen. Unter Ethen-Aufnahme wird die Lösung mit der Zeit gelb. Man kondensiert die flüchtigen Bestandteile im HV bei $+20^\circ\text{C}$ ab, nachdem die Ethen-Aufnahme beendet ist (ca. 2 h). Gaschromatographisch ließen sich 613.25 mg (5.46 mmol) Cyclooctan (82.2 % d.Th.) nachweisen, weiterhin Methylcyclohexan (0.2 %). Der Rückstand wird in Ethen-gesättigtem Et_2O aufgenommen, filtriert (D_4) und das Filtrat bei -78°C Ethen-gesättigt abgestellt. Nach 24 h werden die rotgelben Kristalle von der Mutterlauge bei -78°C befreit (Glaskapillare), dreimal mit -78°C kaltem, Ethen-gesättigtem Et_2O gewaschen und anschließend bei $-78^\circ\text{C} \rightarrow +20^\circ\text{C}$ im öV getrocknet.

Ausbeute: 2.03 g (5.17 mmol) = 78 % d.Th.

EA: $\text{C}_{19}\text{H}_{43}\text{P}_2\text{Co}$, MG = $392.49 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	15.01 %	15.78 %
gef.:	14.73 %	15.62 %

MS: Zersetzung des Komplexes

IR:^{*)} (-50°C; cm⁻¹) außer DPr¹ PP-Banden

3030 (s) ν (C-H_{alk})

3005 (s) ν (C-H_{alk})

2996 (vs) ν (C-H_{alk})

1480 (s) ν (C=C)

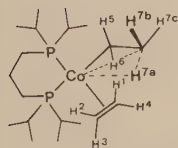
³¹P(¹H)-NMR: (-110°C; d₆-THF; 32.4 MHz)

$$\delta_A = +45.5 \text{ ppm}$$

$$\delta_B = +35.4 \text{ ppm}$$

$$J(P_A, P_B) = 30.5 \text{ Hz}$$

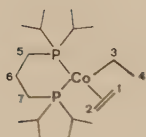
¹H(³¹P)-NMR: (-130°C; d₁₀-Et₂O; 400.1 MHz)



Kern	δ/ppm	$\delta/\text{ppm}^{\text{a)}}$
1	2.41	2.36
2	1.50	1.40
3	-0.52	-0.58
5	0.22	0.21
6	-1.38	-1.46
7a	-7.66	-2.58 br
7b	-0.27	
7c	0.19	

a) bei -80°C Meßtemperatur;
d₆-THF

^{13}C (^1H)-NMR: (-110°C ; d_6 -THF; 75.5 MHz)



Kern	δ/ppm	Multipli.	$J(\text{C,H})/\text{Hz}$	$J(\text{P,C}+\text{P}',\text{C})/\text{Hz}$
[1	40.7	t	$148 \pm 1^{\text{a}}$	$4.8/17.5^{\text{a}}$
2	31.2	t	$150 \pm 1^{\text{a}}$	20.9^{a}
3	15.4	t		$16.0/26.7^{\text{a}}$
4	-8.4	q	120 ± 1	
[5	19.5^{a}	t		$6.6/13.5^{\text{a}}$
7	19.7^{a}	t		$6.6/15.3^{\text{a}}$
6	23.6	t	$128 \pm 2^{\text{a}}$	$5.3/5.3^{\text{a}}$

a) bei -80°C Meßtemperatur

$^{\text{a}}$ Das IR-Spektrum zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem der Verbindung $\text{DCPECo}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)^{11}$.

16.7.3. Darstellung von $\text{DCPPCo}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_8)(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ (69)

5.63 g (9.80 mmol) $\text{DCPPCo}(\eta^2\text{-C}_6\text{H}_8)$ (85) werden in 50 ml THF aufgeschlämmt sofort unter einer Ethen-Atmosphäre bei $+20^\circ\text{C}$ gerührt. Innerhalb 1 h geht die zunächst rote Aufschlämmung unter Ethen-Aufnahme in eine gelbe über. Nach 2 h Reaktionszeit filtriert man ab (D_4) $^{\text{a}}$ und kristallisiert den Frittenrückstand aus ca. 150 ml $+60^\circ\text{C}$ warmem THF um, dabei leitet man von unten Ethen durch den Frittenboden. Man läßt die rotgelbe Lösung bei $+20^\circ\text{C}$ stehen; es fallen schnell gelbe, feine Kristalle aus. Diese werden nach 48 h von der

Mutterlauge befreit (D_4), dreimal mit Et_2O gewaschen und anschließend im ÖV bei $+20^\circ C$ getrocknet.

Ausbeute: 3.53 g (6.39 mmol) = 65 % d.Th.

EA: $C_{21}H_{29}P_2Co$, MG = 552.77 $gmol^{-1}$

	Co	P
ber.:	10.66 %	11.21 %
gef.:	10.67 %	11.17 %

MS: Zersetzung des Komplexes

IR:** (cm^{-1}) außer DCPD-Banden

3033 (s)	} $\nu(C-H_{ar.})$
3015 (s)	
3001 (s)	
2981 (s)	$\nu(C-H_{aliph.})$
1483 (m)	$\nu(C=C)$

*' Bei einem vergleichbaren Versuch wurden die flüchtigen Bestandteile des Filtrats im HV bei $+20^\circ C$ umkondensiert. Gaschromatographisch konnte die berechnete Menge Benzol nachgewiesen werden.

** Das IR-Spektrum zeigt eine große Übereinstimmung mit dem von $DPr^+PPCo(\eta^2-C_2H_5)(\eta^2-C_2H_4)$ (68), siehe 16.7.2.1., Seite 245 und 16.7.2.2., Seite 247 und dem von $DCPECo(C_2H_5)(C_2H_4)^{+}$.

16.8. Synthesen von Bisphosphan-
(η^3 -(cyclo)alkenyl)cobalt-Komplexen

16.8.1. Darstellung von $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ (21)

In einem 500 ml Autoklaven gibt man bei -30°C zu 1.57 g (2.67 mmol) $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96) in 100 ml THF 40 g (906.82 mmol) Propen. Anschließend läßt man den Autoklaveneinhalt unter Rühren auf $+20^\circ\text{C}$ kommen. Nach 24 h werden nicht umgesetztes Propen sowie entstandenes Propan abgeblasen und die blauviolette Reaktionsmischung nach Einengen auf ca. 1/3 ihres Volumens bei -30°C unter Ethen-Atmosphäre gerührt. Der Reaktionsansatz wird dabei gelb-orange. Nach 1 h filtriert (D_4) man bei -30°C von wenig Unlöslichem ab und läßt das Filtrat auf $+20^\circ\text{C}$ kommen. Aus der nun wieder blauen Lösung fallen dunkelblaue Kristalle aus, die nach 72 h von der Mutterlauge befreit (Glaskapillare), dreimal mit Et_2O gewaschen und anschließend im öV bei $+20^\circ\text{C}$ getrocknet werden.

Ausbeute: 0.81 g (1.55 mmol) = 58 % d.Th.

EA: $\text{C}_{29}\text{H}_{53}\text{P}_2\text{Co}$, $\text{MG} = 522.69 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	11.27 %	11.85 %
gef.:	10.85 %	11.45 %

MS: (m/z) 522 (M^+ , 100 %)
 339 ($Cy_2P(CH_2)_2PCy^+$, 63 %)
 83 (Cy^+ , 15 %)

IR:** (cm⁻¹) außer DCPE-Banden
 3040 (s) $\nu(C-H_{alk.})$
 2998 (m) $\nu(C-H_{alk.})$
 1482 (m) $\nu(C-C-C_{alk.})$

 ** Das IR-Spektrum stimmt mit dem einer authentischen Probe von $DCPECo(\eta^3-C_3H_5)^{11}$, (21) überein.

16.8.2. Darstellung von $DCPPCo(\eta^3-C_3H_5)$ (23)

In einem 500 ml Autoklaven gibt man bei -40°C zu 6.90 g (12.00 mmol) $DCPPCo(\eta^3-C_6H_7)$ (85) in 100 ml THF 34 g (807.79 mmol) Propen und läßt anschließend auf +20°C kommen. Nach 24 h werden nicht umgesetztes Propen und entstandenes Propan bei +20°C abgeblasen. Der blaue Autoklaveninhalt wird auf eine D₄-Fritte gebracht. Die Filtration ergibt ein blaues Filtrat sowie einen blauen Feststoff, der mit THF gewaschen wird. Im Filtrat, dessen flüchtige Bestandteile im HV bei +40°C umkondensiert werden, konnten 888.86 mg (11.38 mmol) Benzol (94.8 % d.Th.) gaschromatographisch nachgewiesen werden. Der blaue Feststoff wird in insgesamt 1300 ml Toluol umkristallisiert (+100°C -> +20°C). Nach 24 h dekantiert man die Mutterlauge von den dunkelblauen,

glänzenden Kristallen ab, wäscht diese dreimal mit Et_2O und trocknet sie anschließend im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 3.85 g (7.17 mmol) = 60 % d.Th.

EA: $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{Co}$, MG = 536.72 g mol^{-1}

	Co	P
ber.:	10.98 %	11.54 %
gef.:	10.65 %	11.30 %

MS: (m/z) 536 (M^+ , 63 %)
 493 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 7 %)
 353 ($\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PCy}^+$, 100 %)
 41 (C_3H_5^+ , 56 %)

IR:** (cm⁻¹) außer DCPD-Banden
 3042 (m) $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{ext.}})$
 1479 (w) $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{all.}})$

 ** Das IR-Spektrum zeigt eine sehr große Übereinstimmung mit dem von $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)^{+1}$, (21).

16.8.3. Darstellung von $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Me})$ (24)

1.41 g (2.45 mmol) $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) werden mit 2 ml (29.63 mmol) exo-Methylen cyclopropan und 5 ml THF versetzt und auf ca. $+50^\circ\text{C}$ erwärmt. Man erhält aus der zunächst roten

Aufschlammung eine intensiv blauviolette Lösung^{*)}. Bei +50°C wird von wenig Unlöslichem abfiltriert (D₄). Das Filtrat bleibt bei +20°C stehen. Man entfernt die Mutterlauge mit Hilfe einer Glaskapillare und wäscht die zurückbleibenden dunkelblauen Kristalle dreimal mit Et₂O und trocknet sie anschließend im ÖV bei +20°C.

Ausbeute: 0.84 g (1.53 mmol) = 62 % d.Th.

EA: C₃₁H₃₇P₂Co, MG = 550.75 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	10.71 %	11.25 %
gef.:	10.30 %	11.45 %

MS: (m/z) 550 (M⁺, 21 %)
 353 (Cy₂P(CH₂)₃PCy⁺, 100 %)
 83 (Cy⁺, 14 %)
 55 (C₄H₇⁺, 52 %)

IR: (cm⁻¹) außer DCP-PP-Banden
 3040 (m) ν(C-H_{ext.})
 1460 (sh) ν(C-C-C_{alkyl})

^{*)} Bei einem vergleichbaren Versuch wurden die flüchtigen Bestandteile im HV bei +40°C abkondensiert. Gaschromatographisch konnte Benzol (70.9 % d.Th.) nachgewiesen werden.

16.8.4. Darstellung von $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Me})$ (26)

Zu 7.22 g (9.07 mmol) $\text{K(THF)}_3 \times \text{DCPPCo(C}_2\text{H}_4)_2$ (25) in 40 ml THF tropft man im Verlauf von 10 min. eine Lösung von 1 ml (10.25 mmol) Methallylchlorid in 20 ml THF. Der Reaktionsansatz färbt sich sofort blauviolett. Man läßt auf $+20^\circ\text{C}$ kommen und entfernt dann das THF im öV bzw. HV bei $+20^\circ\text{C}$. Man nimmt den Rückstand in siedend heißem Toluol auf, filtriert (D_4) von wenig Unlöslichem ab, wäscht dreimal mit heißem Toluol nach und engt das blauviolette Filtrat (ca. 400 ml) bis auf ca. 100 ml ein. Man läßt 24 h stehen. Dann dekantiert man die Mutterlauge von den dunklen, glänzenden Kristallen ab, wäscht diese dreimal mit Et_2O und trocknet sie im öV bei $+20^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 3.37 g (6.12 mmol) = 67 % d.Th.

EA: $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{P}_2\text{Co}$, $\text{MG} = 550.75 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	10.71 %	11.25 %
gef.:	10.66 %	10.97 %

MS: (m/z) 550 (M^+ , 46 %)
 353 ($\text{Cy}_2\text{P(CH}_2)_3\text{PCy}^+$, 100 %)
 83 (Cy^+ , 18 %)
 55 (C_4H_7^+ , 59 %)

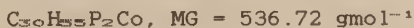
IR:** (cm $^{-1}$) außer DCP-PP-Banden
 3020 (s) $\nu(\text{C-H}_{\text{m1 eff.}})$
 1495 (w) $\nu(\text{C-C-C}_{\text{m11 v1}})$

** Das IR-Spektrum zeigt eine sehr große Ähnlichkeit zu dem von $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Me})$ (27), siehe 16.8.5., Seite 256.

16.8.5. Darstellung von $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Me})$ (27)

Zu 7.26 g (10.07 mmol) $\langle\text{K}(\text{THF})_2\rangle\langle\text{DCPECo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\rangle$ (20) in 40 ml THF tropft man im Verlauf von 5 min. eine Lösung von 1 ml (10.25 mmol) Methallylchlorid in 15 ml THF. Der Reaktionsansatz wird dabei sofort grünblau. Man läßt auf +20°C kommen und entfernt anschließend das THF im öV bzw. HV bei +20°C. Man nimmt den dunklen Rückstand in +100°C heißem Toluol auf, filtriert (D_4) vom Unlöslichen ab, wäscht dreimal mit heißem Toluol und engt das grünblaue Filtrat bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 20 ml siedendem THF gelöst, diese Lösung mit 20 ml Et_2O versetzt und bei -30°C abgestellt. Nach 24 h entfernt man die Mutterlauge bei -30°C mit Hilfe einer Glaskapillare und wäscht die dunklen, glänzenden Kristalle bei -30°C dreimal mit viel Et_2O . Anschließend trocknet man sie im öV bei +20°C.

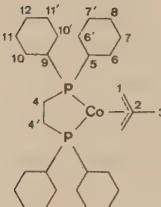
Ausbeute: 3.57 g (6.65 mmol) = 66 % d.Th.



MS: (m/z) 536 (M^+ , 100 %)
339 ($\text{C}_7\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}^+$, 99 %)
257 ($\text{C}_7\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PH}^+$, 25 %)
83 (Cy^+ , 43 %)
55 (C_4H_7^+ , 84 %)

IR: ^{*)} (cm⁻¹) außer DCPE-Banden
 3030 (s) ν (C-H_{alk})
 1485 (w) ν (C-C-C_{alk})

¹³C(¹H)-NMR: (+40°C; d₂-THF; 75.5 MHz)

	Kern	δ /ppm	Multipli.	J(C,H)/Hz	J(P,C+P',C)/Hz
	1	51.0	t	152±2	
	2	111.5	s		
	3	26.9	q		
	4,4'	24.1	t		40.7
	5	38.0	d	121±3	22.4
	9	37.4	d	121±3	21.3
	8,12	27.2	t	126±2	
	6	30.6	t		
	6'	30.2	t		
	10	30.1	t		
	10'	29.8	t		
	7,7',11,11'	27.9	t	130±3	

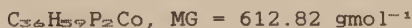
^{*)} Das IR-Spektrum zeigt eine sehr große Ähnlichkeit zu dem von DCPPCo(η³-C₃H₄Me) (26), siehe 16.8.4., Seite 254.

16.8.6. Darstellung von DCPPCo(η³-C₃H₄Ph) (30)

1.17 g (2.04 mmol) DCPPCo(η³-C₆H₇) (85) werden in 10 ml (76.92 mmol) α-Methylstyrol bei +20°C gerührt. Die zunächst rote Aufschlämmung wird schnell braun und anschließend grün.

Nach 24 h Reaktionszeit zieht man im HV bei +40°C alle flüchtigen Bestandteile ab und fängt sie in einer Kühlfalle auf. Gaschromatographisch konnten 164.24 mg (2.10 mmol) Benzol (103.1 % d.Th.) und 154.73 mg (1.29 mmol) Cumol (63.2 % d.Th.) nachgewiesen werden. Nach Lösen des dunkelgrünen Rückstandes in siedendem THF filtriert (D₄) man von wenig Unlöslichem ab und stellt das intensiv grüne Filtrat bei -30°C ab. Nach 48 h entfernt man die Mutterlauge bei -30°C mit Hilfe einer Glaskapillare und wäscht die dunkelgrünen, glänzenden Kristalle dreimal mit kaltem Et₂O (-78°). Anschließend trocknet man sie bei -30°C → +20°C im ÖV.

Ausbeute: 0.95 g (1.55 mmol) = 76 % d.Th.



MS: (m/z) 612 (M⁺, 17 %)
385 (C_Y₂PO(CH₂)₃POC_Y⁺, 28 %)
369 (C_Y₂P(CH₂)₃POC_Y⁺, 41 %)
353 (C_Y₂P(CH₂)₃PC_Y⁺, 28 %)
303 (C_Y₂P(CH₂)₃PHO⁺, 100 %)
83 (C_Y⁺, 27 %)

³¹P(¹H)-NMR: (-80°C; d₆-THF; 32.4 MHz) δ = +35.7 ppm

16.8.7. Darstellung von $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Ph})$ (31)

1.11 g (1.93 mmol) $\text{DCPPCo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) werden in 10 ml (75.48 mmol) Allylbenzol bei $+20^\circ\text{C}$ gerührt. Aus der anfangs roten Aufschlämmung wird relativ schnell eine rotviolette, und nach 24 h ist der Reaktionsansatz dunkelblauviolett. Man zieht im HV bei $+40^\circ\text{C}$ alle flüchtigen Bestandteile ab. Gaschromatographisch konnten u.a. die berechnete Menge Benzol und 202.06 mg (1.68 mmol) n-Propylbenzol (87.0 % d.Th.) nachgewiesen werden. Den dunklen Rückstand löst man in siedendem THF, filtriert (D_4) vom Unlöslichen ab und läßt das dunkle Filtrat bei -30°C stehen. Nach 24 h wird die Mutterlauge bei -30°C mit Hilfe einer Glaskapillare entfernt und die dunkelblauen, glänzenden Kristalle dreimal mit kaltem Et_2O (-78°C) gewaschen. Anschließend trocknet man sie im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 0.58 g (0.97 mmol) = 50 % d.Th.

EA: $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{P}_2\text{Co}$, $\text{MG} = 612.82 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	9.62 %	9.35 %
gef.:	10.11 %	9.85 %

MS: (m/z) 612 (M^+ , 5 %)
 369 ($\text{C}_7\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{POCy}^+$, 61 %)
 353 ($\text{C}_7\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PCy}^+$, 100 %)
 117 (C_7H_9^+ , 33 %)

IR:** (cm⁻¹) außer DCPD-Banden

3050 (m)	$\nu(\text{C-H}_{\text{olef. / arom.}})$
3023 (m)	$\nu(\text{C-H}_{\text{olef. / arom.}})$
1592 (s)	} $\nu(\text{C-C}_{\text{allyl / arom.}})$
1508 (s)	
1484 (m)	

 ** Das IR-Spektrum zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit dem von DCPCo($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Ph}$) (36), vgl. 16.8.12., Seite 265.

16.8.8. Darstellung von DCPD($\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7\text{Me}_2$) (32)

1.34 g (2.33 mmol) DCPD($\eta^3\text{-C}_6\text{H}_7$) (85) werden mit 2 ml (16.68 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten und 15 ml THF versetzt. Man rührt die rote Aufschlämmung bei +20°C, sie geht relativ schnell in eine blauviolette über. Nach 18 h Reaktionszeit kondensiert man alle flüchtigen Bestandteile im HV bei +20°C ab. Gaschromatographisch konnten 163.25 mg (2.09 mmol) Benzol (89.7 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der dunkelblaue Rückstand wird aus siedendem THF umkristallisiert (D₄), das intensiv blaue Filtrat bleibt bei +20°C stehen. Nach 24 h wird das feinkristalline dunkelblaue Produkt abfiltriert (D₄), dreimal mit Et₂O gewaschen und anschließend im ÖV bei +20°C getrocknet.

Ausbeute: 0.84 g (1.45 mmol) = 62 % d.Th.

EA: $C_{33}H_{61}P_2Co$, MG = 578.81 gmol⁻¹

	Co	P
ber.:	10.18 %	10.70 %
gef.:	10.42 %	10.98 %

MS: (m/z) 578 (M⁺, 31 %)
 369 (Cy₂P(CH₂)₃POCy⁺, 43 %)
 353 (Cy₂P(CH₂)₃PCy⁺, 100 %)
 83 (Cy⁺, 14 %)

IR: (cm⁻¹) außer DCP-PP-Banden
 3025 (m) $\nu(C-H_{alk.})$
 3005 (m) $\nu(C-H_{alk.})$
 1488 (w) $\nu(C-C_{alk.})$

16.8.9. Darstellung von DCPPCo(η^3 -C₁₀H₁₇) (33)

1.85 g (3.22 mmol) DCPPCo(η^3 -C₆H₇) (85) und 20 ml (126.28 mmol) cis-Cyclodecen werden bei +20°C gerührt. Die zunächst rote Aufschlammung geht in eine violettblaue über. Nach 24 h entfernt man die flüchtigen Bestandteile im HV bei +40°C. Gaschromatographisch konnten die berechnete Menge Benzol und 350.50 mg (2.50 mmol) Cyclodecan (77.6 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der Rückstand wird aus siedendem Et₂O umkristallisiert (D₄). Das intensiv blauviolette Filtrat bleibt bei -30°C stehen. Nach 48 h entfernt man die Mutterlauge bei -30°C mit Hilfe einer Glaskapillare und

wäscht die zurückbleibenden glänzenden Kristalle dreimal mit -78°C kaltem Et_2O . Anschließend trocknet man das dunkelblaue Produkt im ÖV bei $+20^{\circ}\text{C}$.

Ausbeute 1.81 g (2.86 mmol) = 89 % d.Th.

EA: $\text{C}_{37}\text{H}_{57}\text{P}_2\text{Co}$, MG = $632.91 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	9.31 %	9.79 %
gef.:	9.20 %	9.65 %

MS: (m/z) 632 (M^+ , 2 %)
 138 ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}^+$, 19 %)
 81 (C_7^+-H_2 , 64 %)
 55 (C_4H_7^+ , 100 %)

IR:** (cm $^{-1}$) außer DCP-P-Banden
 3000 (sh) $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{m11Pth}})$
 1498 (w) $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{C}_{\text{m11P1}})$
 1475 (m) $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{C}_{\text{m11P1}})$

** vgl. 16.8.13., Seite 266.

16.8.10. Darstellung von $\text{DCPPCo}(\eta^5-\text{C}_{12}\text{H}_7)$ (34)

2.00 g (3.48 mmol) $\text{DCPPCo}(\eta^5-\text{C}_6\text{H}_7)$ (85) und 20 ml (107.46 mmol) ttt-CDT werden bei $+40^{\circ}\text{C}$ gerührt. Aus der

zunächst roten Aufschlämmung wird sehr schnell eine blauviolette Lösung. Nach 5 h Reaktionszeit entfernt man die flüchtigen Bestandteile im HV bei +60°C. Gaschromatographisch konnten 214.74 mg (2.75 mmol) Benzol (79.0 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der dunkelblaue Rückstand wird aus einem siedenden Et₂O/THF-Gemisch (1:1) umkristallisiert (D₄), das intensiv blaue Filtrat bei -30°C abgestellt. Nach 72 h werden die dunkelblaue Mutterlauge entfernt (Glaskapillare), die glänzenden Kristalle dreimal mit kaltem Et₂O (-78°C) gewaschen und anschließend bei +20°C im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 1.80 g (2.74 mmol) = 79 % d.Th.

EA: C₃₉H₄₇P₂Co, MG = 656.93 g·mol⁻¹

	Co	P
ber.:	8.97 %	9.43 %
gef.:	8.90 %	9.30 %

MS: (m/z) 656 (M⁺, 1 %)
 654 (M⁺-H₂, 1 %)
 492 (M⁺-C₁₂H₂₀O, 2 %)
 451 (Cy₂P(CH₂)₃POCy₂⁺-H, 1 %)
 369 (Cy₂P(CH₂)₃POCy⁺, 100 %)
 83 (Cy⁺, 15 %)

IR: (cm⁻¹) außer DCP-P-Banden
 1500 (w) ν(C-C-C₁₁₁ν₁)

16.8.11. Darstellung von $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Ph})$ (35)

2.01 g (3.41 mmol) $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96) werden in 20 ml (153.83 mmol) α -Methylstyrol bei $+20^\circ\text{C}$ gerührt. Aus der zunächst intensiv roten Aufschlämmung wird innerhalb von 24 h eine dunkelgrüne Lösung. Die flüchtigen Bestandteile werden im HV bei $+40^\circ\text{C}$ abkondensiert. Gaschromatographisch konnten 349.37 mg (3.29 mmol) p-Xylol (96.5 % d.Th.) und 311.51 mg (2.59 mmol) Cumol (76.0 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der grüne, zähe Rückstand wird aus siedendem Et_2O umkristallisiert (D_4), das intensiv grüne Filtrat bei -30°C abgestellt. Nach 48 h entfernt man die Mutterlauge mit Hilfe einer Glaskapillare bei -30°C und wäscht die zurückbleibenden Kristalle dreimal mit -78°C kaltem Et_2O . Anschließend trocknet man das dunkelgrüne Produkt im ÖV bei $-30^\circ\text{C} \rightarrow +20^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 0.55 g (0.92 mmol) = 30 % d.Th.

EA: $\text{C}_{35}\text{H}_{57}\text{P}_2\text{Co}$, $\text{MG} = 598.79 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	9.84 %	10.34 %
gef.:	9.59 %	10.18 %

MS: (m/z) 598 (M^+ , 2 %)
 355 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{POCy}^+$, 67 %)
 339 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PCy}^+$, 100 %)
 120 (C_7H_5^+ , 50 %)

IR: (cm^{-1}) außer DCPE-Banden

3080 (m)	}	$\nu(\text{C-H}_{\text{alif. / arom.}})$
3057 (m)		
3024 (s)		
1595 (s)	}	$\nu(\text{C-C-C}_{\text{arom.}})$
1576 (s)		
1540 (w)		
1520 (m)		$\nu(\text{C-C-C}_{\text{alilyl}})$

16.8.12. Darstellung von $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Ph})$ (36)

Aus einer roten Aufschlämmung von 1.90 g (3.23 mmol) $\text{DCPECo}(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96) und 20 ml (150.96 mmol) Allylbenzol wird bei $+20^\circ\text{C}$ innerhalb von 24 h eine rotviolette Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile werden im HV bei $+40^\circ\text{C}$ abkondensiert. Gaschromatographisch konnten u.a. 314.12 mg (2.96 mmol) p-Xylol (91.6 % d.Th.) und 329.23 mg (2.74 mmol) n-Propylbenzol (84.8 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der dunkle Rückstand wird aus ca. 250 ml siedendem Et_2O unkristallisiert (D_4), das intensiv rotviolette Filtrat bei -30°C abgestellt. Nach 48 h entfernt man die Mutterlauge bei -30°C mit Hilfe einer Glaskapillare, wäscht die dunkelblauen, glänzenden Kristalle dreimal mit kaltem Et_2O (-78°C) und trocknet sie anschließend im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 1.60 g (2.67 mmol) = 83 % d.Th.

EA: $C_{35}H_{57}P_2Co$, MG = 598.79 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	9.84 %	10.34 %
gef.:	9.68 %	9.89 %

MS: (m/z) 598 (M⁺, 94 %)
 339 (C₁₂P(CH₂)₂PCy⁺, 100 %)
 117 (C₇H₉⁺, 69 %)
 83 (Cy⁺, 21 %)

IR:** (cm⁻¹) außer DCPE-Banden

3061 (w)	} ν (C-H _{alif./arom.})
3045 (m)	
3022 (w)	
1592 (s)	} ν (C-C-C _{alif./arom.})
1508 (s)	
1484 (m)	

 ** Das IR-Spektrum zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit dem von DCPPCo(η³-C₃H₅Ph) (31), vgl. 16.8.7., Seite 259.

16.8.13. Darstellung von DCPECo(η³-C₁₀H₁₇) (37)

1.34 g (2.28 mmol) DCPECo(η³-C₈H₁₅Me₂) (96) werden in 20 ml (126.28 mmol) cis-Cyclodecen bei +20°C gerührt. Aus der intensiv roten Aufschlämmung wird langsam eine blauviolette Lösung. Nach 24 h entfernt man die flüchtigen Bestandteile

im HV bei +40°C. Gaschromatographisch konnten 249.57 mg (2.35 mmol) p-Xylol (103.1 % d.Th.) und 293.27 mg (2.09 mmol) Cyclodecan (91.7 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der Rückstand wird aus siedendem Et₂O umkristallisiert (D₄), das intensiv blauviolette Filtrat bei -30°C abgestellt. Nach 24 h entfernt man die Mutterlauge bei -30°C (Glaskapillare) und wäscht die zurückbleibenden glänzenden Kristalle dreimal mit kaltem Et₂O (-78°C). Getrocknet wird das dunkelblaue Produkt im ÖV bei +20°C.

Ausbeute: 0.81 g (1.31 mmol) = 57 % d.Th.,

EA: C_{25.6}H_{40.5}P₂Co, MG = 618.88 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	9.52 %	10.01 %
gef.:	9.86 %	10.20 %

MS: (m/z) 618 (M⁺, 100 %)
478 (M⁺-C₁₀H₂₀, 78 %)

IR:** außer DCPE-Banden
2980 (sh) ν(C-H_{alk})
1472 (m) ν(C-C-C_{alk})

** vgl. 16.8.9., Seite 261.

16.8.14. Darstellung von $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_5\text{Me}_2)$ (39)

2.72 g (6.12 mmol) $\text{DPr}^1\text{PPCo}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{13})$ (19) werden in 20 ml Benzol gelöst bei $+20^\circ\text{C}$ unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Unter H_2 -Aufnahme wird die zunächst blauviolette Lösung rot. Nachdem die H_2 -Aufnahme langsamer (Blasenzähler!) geworden ist, wird die Lösung bei -78°C eingefroren. Man gibt 15 ml (132.56 mmol) -30°C kaltes 2,3-Dimethyl-1,3-butadien hinzu und läßt auf $+20^\circ\text{C}$ kommen. Aus der intensiv roten Lösung wird mit der Zeit eine blauviolette. Nach 24 h kondensiert man die flüchtigen Bestandteile im HV bei $+20^\circ\text{C}$ ab. Gaschromatographisch konnte neben 636.65 mg (5.67 mmol) Cyclooctan (92.6 % d.Th.) Cyclohexan (0.53 %) nachgewiesen werden. Der Rückstand wird in Et_2O aufgenommen und filtriert (D_4), das intensiv blaue Filtrat bei -78°C abgestellt. Nach 18 h werden die Kristalle bei -78°C mit Hilfe einer Glaskapillare von der Mutterlauge befreit, dreimal mit -78°C kaltem Et_2O gewaschen und anschließend bei $-78^\circ\text{C} \rightarrow +20^\circ\text{C}$ im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 2.05 g (4.90 mmol) = 80 % d.Th.

EA: $\text{C}_{21}\text{H}_{45}\text{P}_2\text{Co}$, $\text{MG} = 418.53 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	14.08 %	14.80 %
gef.:	13.65 %	14.25 %

MS: (m/z) 418 (M^+ , 100 %)
 335 ($M^+ - C_6H_{11}$, 12 %)
 233 ($Pr^+ \geq P(CH_2)_3 PPr^{+}$, 67 %)
 43 (Pr^{+} , 36 %)

IR: (cm^{-1}) außer $DPr^+ PP$ -Banden
 3035 (s) $\nu(C-H_{sp^2})$
 3010 (s) $\nu(C-H_{sp})$

16.9. Synthesen von Bisphosphan- (η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexen

16.9.1.1. Darstellung von $CpCoDCPP$ (85) aus $DCPPCo(\eta^5-C_5H_7)$ (85) und CpH

2.06 g (3.58 mmol) $DCPPCo(\eta^5-C_5H_7)$ (85) werden mit 20 ml (242.63 mmol) $-78^\circ C$ kaltem CpH und 10 ml THF versetzt. Die rote Aufschlämmung wird bei $+20^\circ C$ gerührt und hellt sich mit der Zeit auf. Nach 24 h wird die nun orangefarbene Aufschlämmung abfiltriert (D_4), der Frittenrückstand dreimal mit Et_2O gewaschen und anschließend im öV bei $+20^\circ C$ getrocknet*. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im HV bei $+20^\circ C$ umkondensiert. Gaschromatographisch konnten 185.11 mg (2.37 mmol) Benzol (66.2 % d.Th.) nachgewiesen werden. Das orangefarbene Produkt läßt sich nur sehr schwer aus siedendem THF umkristallisieren, man benötigt für 1.50 g ca. 1 l THF.

Ausbeute:* 1.80 g (3.21 mmol) = 90 % d.Th.

EA:^{+,} $C_{32}H_{35}P_2Co$, MG = 560.74 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	10.51 %	11.05 %
gef.:	10.41 %	10.82 %

MS:^{+,} (m/z) 560 (M⁺, 100 %)
 353 (Cy₂P(CH₂)₃PCy⁺, 23 %)
 83 (Cy⁺, 6 %)

IR:^{*, +, **, *} (cm⁻¹) außer DCPD-Banden
 3100 (m) $\nu(C-H_{1-9})$ (Cp)
 778 (s) $\delta(C-C-C)$ (Cp)

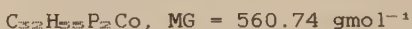
-
- * Rohproduktausbeute; das IR-Spektrum stimmt mit dem des umkristallisierten Produkts überein.
 - + Aus THF umkristallisiertes Produkt.
 - ** Die IR-Spektren sind identisch mit dem einer authentischen Probe von CpCoDCPD (55), vgl. 16.9.1.4., Seite 272.

16.9.1.2. Darstellung von CpCoDCPD (55)
 aus DCPDCoH(η^4 -C₅H₆) (53) und CpH

0.25 g (0.44 mmol) DCPDCoH(η^4 -C₅H₆) (53) werden mit 5 ml (60.66 mmol) -78°C kaltem CpH und 5 ml THF versetzt. Man rührt die zunächst dunkelbraune Aufschlämmung 24 h⁺ bei +20°C. Anschließend bringt man die nun orangefarbene

Aufschlammung auf eine D₄-Fritte, filtriert ab, wäscht das feine Produkt dreimal mit Et₂O und trocknet es dann im ÖV bei +20°C. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im HV bei +20°C umkondensiert. Gaschromatographisch konnten 16.36 mg (0.23 mmol) Cyclopentan (52.3 % d.Th.) nachgewiesen werden.

Ausbeute: 0.17 g (0.30 mmol) = 68 % d.Th.



IR:** (cm⁻¹) außer DCPD-Banden

3100 (m) $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{sp}})$ (Cp)

778 (s) $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$ (Cp)

* Nach 4 h Reaktionszeit bei +20°C und optisch gleicher Farbgebung der Aufschlammung enthielt diese noch erhebliche Anteile des Edukts 53. Der Nachweis erfolgte anhand des IR-Spektrums.

** Das IR-Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe von CpCoDCPD (55), vgl. 16.9.1.4., Seite 272.

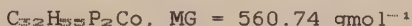
16.9.1.3. Darstellung von CpCoDCPD (55)

durch Thermolyse von DCPDCoH(η^4 -C₅H₆) (53)

1.80 g (3.20 mmol) DCPDCoH(η^4 -C₅H₆) (53) in 30 ml Mesitylen werden 24 h unter Rühren auf +120°C* erhitzt. Man erhält aus der zunächst dunkelbraunen Aufschlammung eine Lösung der

gleichen Farbe, die bei +20°C abgestellt wird. Nach 72 h werden die dunkle Mutterlauge abdekantiert und die feinen, orangefarbenen Kristalle dreimal mit Et₂O gewaschen. Getrocknet werden sie im ÖV bei +20°C.

Ausbeute: 1.37 g (2.44 mmol) = 76 % d.Th.



MS: (m/z) 560 (M⁺, 31 %)
 353 (C₅₂P(CH₂)₅PCy⁺, 100 %)
 83 (Cy⁺, 10 %)

IR:** (cm⁻¹) außer DCPD-Banden
 3100 (m) ν(C-H_{ext}) (Cp)
 778 (s) δ(C-C-C) (Cp)

-
- *' Bei einem vergleichbaren Versuch wurde der Komplex 53 5 h in Mesitylen unter Rückfluß (+164°C) erhitzt. Die Ausbeute an 55 entsprach dabei allerdings nur 45 % d.Th.. Bei einem weiteren Versuch wurde die Thermolyse von 53 48 h in siedendem Benzol durchgeführt. Die IR-Spektren waren identisch mit dem obengenannten.
- **' Das IR-Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe von 55, die aus CpCo(C₂H₄)₂ und DCPD (6) dargestellt wurde, siehe 16.9.1.4., Seite 272.

16.9.1.4. Darstellung von CpCoDCPP (55)

aus $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und DCPP (6)

1.35 g (7.49 mmol) $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ werden bei -78°C mit 10 ml (9.29 mmol) einer 0.929 molaren DCPP (6)/ Et_2O -Lösung versetzt. Man fügt 30 ml Et_2O zu und läßt auf $+20^\circ\text{C}$ kommen. Ethen wird frei, und das orangefarbene Produkt fällt aus der Lösung aus. Man filtriert ab (D_4), wäscht dreimal mit Et_2O und kristallisiert anschließend aus siedendem THF um. Aus dem Filtrat fallen bei $+20^\circ\text{C}$ orangefarbene, feine Kristalle aus. Diese wäscht man nach dem Abdekantieren der Mutterlauge dreimal mit Et_2O und trocknet sie im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 3.22 g (5.74 mmol) = 77 % d.Th.



MS: (m/z) 560 (M^+ , 100 %)
353 ($\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PCy}^+$, 65 %)
83 (Cy^+ , 11 %)

IR: (cm^{-1}) außer DCPP-Banden
3100 (m) $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$ (Cp)
778 (s) $\delta(\text{C-C-C})$ (Cp)

16.9.2. Darstellung von CpCoDCPE (56)

aus DCPECo(η^5 -C₆H₅Me₂) (96) und CpH

1.30 g (2.21 mmol) DCPECo(η^5 -C₆H₅Me₂) (96) werden mit 10 ml (121.32 mmol) -78°C kaltem CpH und 10 ml THF versetzt. Man rührt die rote Lösung kurzzeitig und läßt sie dann bei +20°C stehen. Nach 7 d werden die feinen, orangefarbenen Kristalle von der Mutterlauge befreit (Glaskapillare), dreimal mit Et₂O gewaschen und anschließend im ÖV bei +20°C getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile der Mutterlauge werden im HV bei +20°C umkondensiert. Gaschromatographisch konnten 219.38 mg (2.07 mmol) p-Xylol (93.7 % d.Th.) und 61.37 mg (0.90 mmol) Cyclopenten (40.7 % d.Th.) nachgewiesen werden.

Ausbeute: 0.70 g (1.28 mmol) = 58 % d.Th.

EA: C₃₁H₃₃P₂Co, MG = 546.71 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	10.78 %	11.33 %
gef.:	10.69 %	11.15 %

MS: (m/z) 546 (M⁺, 100 %)
 463 (M⁺-Cy, 31 %)
 339 (Cy₂P(CH₂)₂PCy⁺, 26 %)
 55 (Cy⁺, 43 %)

IR: (cm⁻¹) außer DCPE-Banden
 3100 (s) ν (C-H_{ber.}) (Cp)
 782 (s) δ (C-C-C) (Cp)

16.10. Synthesen von Bisphosphan-
(isopropyl- η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexen

16.10.1. Darstellung von $(\text{CpPr}^i)\text{CoDCPP}$ (66)

0.97 g (1.69 mmol) $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (85) werden mit 6 ml (49.78 mmol) Dimethylfulven versetzt. Man gibt 15 ml THF hinzu und rührt die rotgelbe Aufschlämmung bei $+20^\circ\text{C}$, sie geht mit der Zeit in eine gelbe über. Nach 24 h Reaktionszeit kondensiert man die flüchtigen Bestandteile im HV bei $+20^\circ\text{C}$ ab. Gaschromatographisch konnten 129.37 mg (1.66 mmol) Benzol (98.2 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der Rückstand wird aus siedendem THF umkristallisiert (D_4), das Filtrat bei $+20^\circ\text{C}$ abgestellt. Nach 24 h werden die glänzenden Kristalle mit Hilfe einer Glaskapillare von der Mutterlauge befreit, dreimal mit Et_2O gewaschen und anschließend im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$ getrocknet.

Ausbeute: 0.81 g (1.34 mmol) = 79 % d.Th.

EA: $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{P}_2\text{Co}$, MG = $602.83 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	9.78 %	10.27 %
gef.:	9.75 %	10.36 %

MS: (m/z) 602 (M^+ , 100 %)
353 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PCy}^+$, 16 %)

IR:^{**} (cm^{-1}) außer DCP-PP-Banden
3092 (s) $\nu(\text{C-H}_{\text{ext.}})$ (Cp)

^{**} Das IR-Spektrum zeigt eine sehr große Übereinstimmung mit dem von $(\text{CpPr}^+)\text{CoDCPE}$ (67), siehe 16.10.2., Seite 276.

16.10.2. Darstellung von $(\text{CpPr}^+)\text{CoDCPE}$ (67)

1.19 g (2.02 mmol) $\text{DCPECo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me}_2)$ (96) werden mit 2 ml (16.59 mmol) Dimethylfulven versetzt. Man gibt 10 ml THF hinzu und rührt die rotgelbe Lösung 24 h bei $+20^\circ\text{C}$. Mit der Zeit fällt ein Teil des Produkts als feiner, heller Niederschlag aus. Die flüchtigen Bestandteile werden im HV bei $+20^\circ\text{C}$ abkondensiert. Gaschromatographisch konnten 157.19 mg (1.48 mmol) p-Xylol (73.3 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der etwas ölige, rote Rückstand wird aus siedendem THF umkristallisiert (D_4) ($+67^\circ\text{C} \rightarrow +20^\circ\text{C}$). Nach 24 h werden die feinen, gelb-beigefarbenen Kristalle von der Mutterlauge durch Abdekantieren befreit, dreimal mit Et_2O gewaschen und anschließend im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$ getrocknet.

Ausbeute: 0.90 g (1.53 mmol) = 76 % d.Th.

$\text{C}_{34}\text{H}_{59}\text{P}_2\text{Co}$, MG = 588.80 g mol^{-1}

MS: (m/z) 588 (M^+ , 33 %)
371 ($\text{C}_7\text{H}_2\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{POCy}^+$, 52 %)
289 ($\text{C}_7\text{H}_2\text{PO}(\text{CH}_2)_2\text{PHO}^+$, 100 %)

IR:** (cm⁻¹) außer DCPE-Banden
3093 (m) $\nu(\text{C-H}_{\text{alk}})$ (Cp)

** Das IR-Spektrum zeigt eine große Übereinstimmung mit dem von (CpPr⁺)CoDCPP (66), siehe 16.10.1., Seite 275.

16.11. Synthese von Bis(ditert.-butyl-phosphino)propan(ethen)cobalt

16.11. Darstellung von DBu⁺PPCo(η^2 -C₂H₄) (77)

4.49 g (5.71 mmol) <DBu⁺PPCoH₂>₂ (71) werden in 25 ml THF bei 0°C unter einer Ethen-Atmosphäre gerührt. Unter Ethen-Aufnahme wird aus der zunächst dunkelroten Aufschlämmung mit der Zeit eine gelbe. Nach beendeter Ethen-Aufnahme** bringt man die Aufschlämmung auf eine D₄-Fritte, fügt 100 ml Et₂O hinzu erhitzt zum Sieden. Das Umkristallisieren muß schnell erfolgen**. Das Filtrat wird bei -78°C Ethen-gesättigt abgestellt. Nach 24 h wird die Mutterlauge von den rotgelben Kristallen bei -78°C entfernt (Glaskapillare) und diese dreimal mit -78°C kaltem, Ethen-gesättigtem Et₂O gewaschen. Anschließend trocknet man sie im ÖV bei -78°C -> +20°C.

Ausbeute: 3.61 g (8.61 mmol) = 75 % d.Th.

EA: $C_{21}H_{44}P_2Co$, MG = 419.54 $gmol^{-1}$

	Co	P
ber.:	14.05 %	14.76 %
gef.:	13.63 %	14.29 %

MS: (m/z) 419 (M^+ , 4 %)
 391 ($M^+ - C_2H_4$, 40 %)
 275 ($Bu^t_2P(CH_2)_3PBu^t+$, 38 %)
 57 (Bu^t+ , 100 %)
 41 ($C_3H_5^+$, 55 %)
 28 ($C_2H_4^+$, 38 %)

DE CI-Messung mit NH_3 -Gas

Positive Ionen: 420 ($\langle M+H \rangle^+$, 22 %)
 333 ($\langle Bu^t_2P(CH_2)_3PHBu^t \rangle^+$, 100 %)
 Negative Ionen: 419 (M^- , 100 %)
 331 ($Bu^t_2P(CH_2)_3PBu^t - H^+$, 30 %)

IR: Die IR-Spektren zeigen bei $-60^\circ C$, $-30^\circ C$ und $+20^\circ C$ nur die typischen Banden des an Cobalt gebundenen Chelatliganden DBu^tPP (12).

-
- *' Bei einem vergleichbaren Versuch bei $-30^\circ C$ an einer Hg-Gasbürette ergab die Gasbilanz eine Ethen-Aufnahme von 2.07 C_2H_4/Co . In dem über die Bürette entzogenen Gas konnte Ethan zu 0.66 C_2H_6/Co bestimmt werden.
 - *' Aus einer THF-Lösung fällt bei Temperaturen oberhalb von $0^\circ C$ schnell feinverteiltes Cobaltmetall aus.

16.11.0.1. Umsetzung von $\text{DBu}^+\text{PPCo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ (77)
mit H_2 zu $\langle \text{DBu}^+\text{PPCoH}_2 \rangle_2$ (71)

Eine Aufschlammung von 0.91 g (2.17 mmol) $\text{DBu}^+\text{PPCo}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ (77) in 20 ml THF (-78°C) wird an der Hg-Gasbürette unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Man läßt auf $+20^\circ\text{C}$ kommen. Unter H_2 -Aufnahme geht die gelbe Aufschlammung in eine dunkelrote Lösung über. Nach beendeter H_2 -Aufnahme (ca. 5 h) zieht man das überschüssige Reaktionsgas ab. Es enthielt 0.55 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Co}$, und die H_2 -Aufnahme betrug 1.27 H_2/Co . Das Lösungsmittel wird im HV bei $+20^\circ\text{C}$ entfernt. Der Rückstand wird aus siedendem Et_2O , der etwas Benzol enthält, umkristallisiert (D_4) und das intensiv rote Filtrat bei -78°C abgestellt. Nach 24 h werden die Kristalle bei -78°C mit Hilfe einer Glaskapillare von der Mutterlauge befreit, dreimal mit -78°C kaltem Et_2O gewaschen und anschließend bei $-30^\circ\text{C} \rightarrow +20^\circ\text{C}$ im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 0.55 g (0.70 mmol) = 65 % d.Th.

IR: Das IR-Spektrum entspricht dem einer authentischen Probe von $\langle \text{DBu}^+\text{PPCoH}_2 \rangle_2$ (71), siehe 16.3.1., Seite 199.

16.12. Sonstige Verbindungen

16.12.1. Darstellung von $\langle \text{K}(\text{THF})_3 \rangle \langle \text{DCPPCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \rangle$ (25)

91 ml (30.03 mmol) einer 0.330 molaren $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_4]/\text{THF}$ -Lösung werden bei -78°C mit 30 ml (30.24 mmol) einer 1.008 molaren DCPP (6)/ Et_2O -Lösung versetzt. Man läßt auf $+20^\circ\text{C}$ kommen, die ursprünglich gelbe Lösung wird dabei rot. Man engt auf ca. 80 ml ein, bringt die wenigen ausgefallenen Kristalle durch Erwärmen in Lösung und stellt die intensiv rote Lösung bei -30°C ab. Nach 48 h entfernt man die Mutterlauge bei -30°C mit Hilfe einer Glaskapillare, wäscht die orangegelben Kristalle dreimal mit viel kaltem Et_2O (-30°C) und trocknet sie anschließend im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 12.65 g (15.69 mmol) = 52 % d.Th.

EA: $\langle \text{K}(\text{THF})_3 \rangle \langle \text{DCPPCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \rangle$, $\text{MG} = 806 \text{ g mol}^{-1}$

	K	Co	P
ber.:	4.85 %	7.31 %	7.69 %
gef.:	4.82 %	7.52 %	7.82 %

IR: (cm^{-1}) außer DCPP-Banden

u.a.

1481 (sh) $\nu(\text{C}=\text{C})$

16.12.2.1. Darstellung von $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_7) \text{ (97)}$
aus $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_7) \text{ (16)}$, CHT und H_2

Eine blauviolette Aufschlämmung von 2.10 g (3.47 mmol) $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_7) \text{ (16)}$ und 20 ml (192.75 mmol) CHT in 20 ml Et_2O wird bei $+20^\circ\text{C}$ 2 h unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Unter H_2 -Aufnahme erhält man schnell eine rote Aufschlämmung. Diese bringt man auf eine D_4 -Fritte, filtriert ab und wäscht den Frittenrückstand dreimal mit Et_2O . Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im HV bei $+20^\circ\text{C}$ umkondensiert. Gaschromatographisch ließen sich 361.37 mg (3.22 mmol) Cyclooctan (92.8 % d.Th.) nachweisen. Das Produkt wird aus siedendem THF, dem etwas CHT zugesetzt ist, umkristallisiert. Das Filtrat bleibt bei $+20^\circ\text{C}$ stehen. Nach 24 h dekantiert man die Mutterlauge von den roten, nadelartigen Kristallen ab und wäscht diese dreimal mit Et_2O . Getrocknet werden sie im ÖV bei $+20^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 1.59 g (2.70 mmol) = 78 % d.Th.

EA: $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{P}_2\text{Co}$, $\text{MG} = 588.80 \text{ g mol}^{-1}$

	Co	P
ber.:	10.00 %	10.52 %
gef.:	10.04 %	10.54 %

MS: (m/z) 588 (M^+ , 37 %)
353 ($\text{C}_7\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PCy}^+$, 100 %)
91 (C_7H_7^+ , 20 %)

IR:** (cm⁻¹) außer DCP-PP-Banden

3035 (w) ν (C-H_{ext.})
 3020 (m) ν (C-H_{ext.})
 2999 (w) ν (C-H_{int. ph.})
 1489 (w) ν (C-C-C_{allyl})

 ** Das IR-Spektrum zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit dem von DCPECo(η^5 -C₇H₉)²¹, vgl. auch 16.12.2.2., Seite 282.

16.12.2.2. Darstellung von DCPPCo(η^5 -C₇H₉) (97)
 aus DCPPCo(η^5 -C₆H₇) (85) und CHT

Eine gelbrote Aufschlammung von 1.00 g (1.74 mmol) DCPPCo(η^5 -C₆H₇) (85) und 15 ml (144.56 mmol) CHT wird bei +20°C gerührt und mit der Zeit etwas heller. Nach 72 h Reaktionszeit werden die flüchtigen Bestandteile im HV bei +40°C entfernt. Der Rückstand wird aus siedendem THF, dem etwas CHT zugesetzt ist, umkristallisiert (D₄). Das intensiv kirschrote Filtrat bleibt bei +20°C stehen. Man bringt die feinen Kristalle auf eine D₄-Fritte, filtriert ab und wäscht sie dreimal mit Et₂O. Anschließend trocknet man die glänzenden Kristalle im öV bei +20°C.

Ausbeute: 0.80 g (1.36 mmol) = 78 % d.Th.

EA: C₃₄H₃₉P₂Co, MG = 588.80 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	10.00 %	10.52 %
gef.:	10.35 %	10.91 %

MS: (m/z) 588 (M^+ , 3 %)
353 ($Cy_2P(CH_2)_3PCy^+$, 100 %)

CI-Messung mit NH_3 -Gas

Positive Ionen: 589 ($\langle M+H \rangle^+$, 4 %)
437 ($Cy_2P(CH_2)_3PHCy_2^+$, 100 %)

IR:** (cm⁻¹) außer DCP-PP-Banden
3035 (w) $\nu(C-H_{alken.})$
3020 (m) $\nu(C-H_{alken.})$
2999 (w) $\nu(C-H_{alkyl.})$
1489 (w) $\nu(C-C_{alkyl.})$

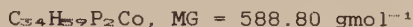
** Das IR-Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe von $DCPPCo(\eta^5-C_7H_9)$ (97), siehe 16.12.2.1., Seite 281.

16.12.2.3. Darstellung von $DCPPCo(\eta^5-C_7H_9)$ (97)
aus $DCPPCo(\eta^5-C_6H_7)$ (85) und Cyclohepten

2.10 g (3.65 mmol) $DCPPCo(\eta^5-C_6H_7)$ (85) werden mit 15 ml (128.52 mmol) Cyclohepten und 15 ml THF versetzt. Die rote Aufschlammung wird 20 h bei +40°C gerührt und geht zunächst in eine rotviolette über. Anschließend schlägt die Farbe nach rot um, und aus der Aufschlammung wird eine Lösung. Man kondensiert die flüchtigen Bestandteile im HV bei +20°C ab. Der Rückstand wird aus siedendem THF umkristallisiert (D_4).

Nach 24 h bei +20°C werden die roten Kristalle mit Hilfe einer Glaskapillare von der Mutterlauge befreit, dreimal mit Et₂O gewaschen und anschließend im ÖV bei +20°C getrocknet.

Ausbeute: 1.59 g (2.70 mmol) = 74 % d.Th.



MS: (m/z) 588 (M⁺, 10 %)
 353 (C₄₂H₄₇P(CH₂)₃PCy⁺, 100 %)
 91 (C₇H₇⁺, 14 %)

IR:** (cm⁻¹) außer DCPD-Banden
 3035 (m) ν(C-H_{ar})
 3020 (m) ν(C-H_{ar})
 2999 (m) ν(C-H_{aliph})
 1490 (w) ν(C-C-C_{aliph})

 ** Das IR-Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe von DCPDCo(η⁵-C₇H₅) (97), siehe 16.12.2.2., Seite 282.

16.12.3. Darstellung von DCPMCoH(η⁵-C₆H₅Me₃) (91)

6.48 g (11.23 mmol) DCPMCo(η⁵-C₆H₅) (14) in 35 ml (251.58 mmol) Mesitylen werden bei 0°C unter einer H₂-Atmosphäre gerührt. Unter H₂-Aufnahme** erhält man aus der zunächst intensiv grünen schnell eine intensiv rote

Lösung. Nach 3 h Reaktionszeit kondensiert man die flüchtigen Bestandteile im HV bei +20°C ab¹⁾. Das zurückbleibende, rote Öl wird in siedendem Et₂O aufgenommen und filtriert (D₄). Es wird einmal mit siedendem Et₂O nachgewaschen; das Filtrat (ca. 30 ml) bei -30°C abgestellt. Nach 48 h werden die glänzenden, roten Kristalle von der Mutterlauge bei -30°C mit Hilfe einer Glaskapillare befreit, dreimal mit -78°C kaltem Et₂O gewaschen und anschließend im öV bei +20°C getrocknet.

Ausbeute: 3.07 g (5.21 mmol) = 46 % d.Th.

EA: C₃₄H₅₉OP₂Co, MG = 588.80 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	10.01 %	10.52 %
gef.:	9.87 %	10.33 %

MS: Zersetzung des Komplexes

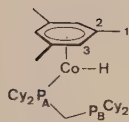
IR: (cm⁻¹) außer DCPM-Banden

3051 (m)	ν (C-H _{arom.})
3041 (s)	ν (C-H _{arom.})
1892 (s)	ν (Co-H)
1516 (s)	ν (C-C-C _{arom.})

³¹P (1H)-NMR: (-80°C; d₈-THF; 32.4 MHz)

δ_A	= +46.9 ppm
δ_B	= -15.7 ppm
J(P _A , P _B)	= 65.3 Hz

$^{13}\text{C}(^1\text{H})\text{-NMR}$: (-100°C ; $\text{d}_6\text{-THF}$; 75.5 MHz)

	Kern	δ/ppm	Multipli.	$J(\text{C},\text{H})/\text{Hz}$	$J(\text{P}_\text{A},\text{C}+\text{P}_\text{B},\text{C})/\text{Hz}$
	1	22.8	q	126 ± 2	
	2	96.1	s		
	3	86.6	d	165 ± 3	
		40.0	d	129 ± 4	19.8^{a}
		34.9	d	128 ± 3	15.3^{a}
		32.2	t		19.8^{a}
		30.1	t		
		29.1	t		
		28.3	t		
		27.5	t		6.1^{b}

a) bei -80°C Meßtemperatur

b) bei -40°C Meßtemperatur

*^a Bei einem vergleichbaren Versuch an der Hg-Gasbürette konnte die H_2 -Aufnahme massenspektrometrisch zu $2.02 \text{ H}_2/\text{Co}$ bestimmt werden.

*^b Im Kondensat (HV, $+40^\circ\text{C}$) konnte gaschromatographisch Cyclooctan (92.6 % d.Th.) nachgewiesen werden.

16.12.4. Darstellung von DCPPCoHPCy_3 (90)

Eine rote Aufschlämmung von 2.14 g (3.72 mmol) $\text{DCPPCo}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)$ (85) und 1.55 g (5.53 mmol) PCy_3 in 30 ml THF wird bei $+20^\circ\text{C}$ relativ schnell türkisfarben. Man bringt

die Aufschlammung nach 18 h Reaktionszeit auf eine D₄-Fritte, filtriert ab, wäscht den Frittenrückstand einmal mit Et₂O und extrahiert ihn dann bei +20°C mit Et₂O. Man kann so z.B. 4 Fraktionen von je 100 ml auffangen. Die ersten beiden Fraktionen sind blau-türkisfarben, die letzteren schwach grün gefärbt. Das gewünschte Produkt befindet sich größtenteils in der 1. Fraktion und kann nach 24 h bei -30°C isoliert werden. Dazu wird die Mutterlauge mit Hilfe einer Glaskapillare bei -30°C entfernt und die blauen Kristalle dreimal mit kaltem Et₂O (-78°C) gewaschen. Anschließend trocknet man sie im ÖV bei +20°C.

Ausbeute: 0.20 g (0.26 mmol) = 7 % d.Th.

EA: C₄₃H₃₄P₃Co, MG = 777.13 g mol⁻¹

	Co	P
ber.:	7.58 %	11.96 %
gef.:	7.54 %	11.76 %

MS: Zersetzung des Komplexes

IR:** (cm⁻¹) außer DCP-PP-Banden
1785 (m) ν(Co-H)

** Das IR-Spektrum zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit dem von DCPECoHPCy₃¹¹ (63).

16.13. Cobalt-katalysierte
 Olefin- und Arenhydrierungen

16.13.1.1. Katalytische Hydrierung von Benzol
 bei +20°C und Normaldruck unter Einsatz von
 DCPPCo(η^3 -C₆H₅) (16)

Eine blauviolette Lösung von 0.37 g (0.61 mmol) DCPPCo(η^3 -C₆H₅) (16) in 148.29 g (1.898 mol) Benzol* wird bei +20°C an der Gasbürette unter einer H₂-Atmosphäre gerührt. Unter schneller H₂-Aufnahme, die ersten ca. 720 ml werden innerhalb 1 h aufgenommen (= 0.82 H₂/Co/min.), wird die Lösung nach ca. 3 Minuten rot. Insgesamt wurden über einen Zeitraum von 72 h 4635 ml H₂ aufgenommen, d.h. 317 H₂/Co. Nach Reaktionsende kondensiert man die flüchtigen Bestandteile der nun dunklen Lösung im HV bei +20°C ab. Gaschromatographisch konnten 50.52 mg (0.45 mmol) Cyclooctan (73.8 % d.Th.) nachgewiesen werden. Weiterhin enthielt das Kondensat (143.05 g) 5.28 g (62.72 mmol) Cyclohexan, diese entsprechen 4516 ml H₂. Für die Hydrierung des Achtringliganden in 16 benötigt man 37 ml H₂; => Σ = 4553 ml H₂. Der Korrelationsfaktor beträgt somit 0.98.

TON = 103

*' Verhältnis Katalysator : Benzol = 1 : 3111

16.13.1.2. Katalytische Hydrierung von Benzol

bei +20°C und Normaldruck unter Einsatz von
DPr¹ PPCo(η^3 -C₆H₁₃) (19)

Eine blauviolette Lösung von 0.50 g (1.12 mmol) DPr¹ PPCo(η^3 -C₆H₁₃) (19) in 5 ml (4.73 g = 55.94 mmol) Benzol*¹ wird bei +20°C an der Gasbürette unter einer H₂-Atmosphäre gerührt. Unter H₂-Aufnahme erhält man schnell eine rote Lösung, aus der ein feinkristalliner Niederschlag ausfällt. Mit zunehmender Zeit wird diese Aufschlammung dunkelblau. Nach 24 h Reaktionszeit kondensiert man die flüchtigen Bestandteile im HV bei +40°C ab. Im Kondensat (3.70 g) konnten gaschromatographisch neben 0.12 g (1.07 mmol) Cyclooctan (96 % d.Th.) 0.57 g (6.82 mmol) Cyclohexan und 3.00 g (38.40 mmol) Benzol*¹ nachgewiesen werden. Der Korrelationsfaktor zwischen der beobachteten H₂-Aufnahme (565 ml) und dem hydrierten Produkt beträgt 1.02 .

TON = 6

*¹ Verhältnis Katalysator : Benzol = 1 : 50

*¹ Bei einem ähnlichen Versuch, bei dem das Katalysator/Benzol-Verhältnis 1 : 17 betrug, konnten im Kondensat (5.04 g) gaschromatographisch 1.16 g (13.78 mmol) Cyclohexan und 0.76 g (9.73 mmol) Benzol neben Cyclooctan (97 % d.Th.) nachgewiesen werden. Es befanden also nur noch 17 % nicht hydriertes Benzol im Kondensat, während bei obigem Versuch immerhin noch 69 % vorhanden sind.

TON = 4

16.13.1.3. Katalytische Hydrierung von Benzol

bei +20°C und Normaldruck unter Einsatz von
DCPPCo(η^5 -C₆H₇) (85)

Eine rote Lösung von 0.20 g (0.35 mmol) DCPPCo(η^5 -C₆H₇) (85) in 40.51 g (0.524 mol) Benzol*⁹ wird bei +20°C an der Gasbürette unter einer H₂-Atmosphäre gerührt. Die Lösung nahm in den ersten 6 Stunden 630 ml H₂ auf, d.h. ca. 100 ml H₂/h bzw. 0.21 H₂/Co/min.. Insgesamt wurden über einen Zeitraum von 48 h 1655 ml H₂ aufgenommen, d.h. 197 H₂/Co. Nach Reaktionsende werden die flüchtigen Bestandteile der nun dunklen Lösung im HV bei +20°C unkondensiert. Das Kondensat (40.07 g) enthielt lt. GC 1.86 g (22.10 mmol) Cyclohexan, diese entsprechen 1591 ml H₂. Der Korrelationsfaktor beträgt somit 0.96 .
TON = 63

*⁹ Verhältnis Katalysator : Benzol = 1 : 1497

16.13.2.1. Katalytische Hydrierung von Toluol

bei +20°C und Normaldruck unter Einsatz von
DCPPCo(η^5 -C₆H₄CH₃) (16)

Eine blauviolette Lösung von 0.24 g (0.40 mmol) DCPPCo(η^5 -C₆H₄CH₃) (16) in 45 ml (39.02 g = 423.44 mmol) Toluol*⁹ wird bei +20°C an der Gasbürette unter einer H₂-Atmosphäre gerührt. Unter H₂-Aufnahme wird die Lösung schnell weinrot. Nach ca. 5 h Reaktionszeit, die Lösung ist

jetzt dunkelblau, kondensiert man die flüchtigen Bestandteile im HV bei +40°C ab. Im Kondensat (38.14 g) konnten gaschromatographisch 0.90 g (9.16 mmol) Methylcyclohexan und 37.19 g (403.58 mmol) Toluol, d.h. $\Sigma = 412.74$ mmol C₇-Kohlenwasserstoffe (97 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der Korrelationsfaktor zwischen der beobachteten H₂-Aufnahme (682 ml) und dem hydrierten Produkt beträgt 1.00 .

TON = 23

*' Verhältnis Katalysator : Toluol = 1 : 1059

16.13.2.2. Katalytische Hydrierung von Toluol

bei -30°C und Normaldruck unter Einsatz von

DPr¹ PPCo(η^5 -C₈H₁₅) (19)

Eine blauviolette Lösung von 0.75 g (1.69 mmol) DPr¹ PPCo(η^5 -C₈H₁₅) (19) in 30 ml (26.01 g = 282.26 mmol) Toluol*' wird bei -30°C an der Gasbürette unter einer H₂-Atmosphäre gerührt. Die Lösung wird unter H₂-Aufnahme schnell rot und mit zunehmender Reaktionszeit immer dunkler. Nach 72 h kondensiert man die flüchtigen Bestandteile der nun dunkelblauen Lösung im HV bei +40°C ab. Im Kondensat (24.10 g) konnten gaschromatographisch neben 0.17 g (1.51 mmol) Cyclooctan (89 % d.Th.) 2.96 g (30.82 mmol) Methylcyclohexan und 20.92 g (227.02 mmol) Toluol, d.h. $\Sigma = 257.84$ mmol C₇-Kohlenwasserstoffe (91 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der Korrelationsfaktor zwischen der

beobachteten H_2 -Aufnahme (2435 ml) und dem hydrierten Produkt beträgt 1.05 .

TON = 18

*' Verhältnis Katalysator : Toluol = 1 : 167

16.13.3.1. Katalytische Hydrierung von o-Xylol
bei +20°C und Normaldruck unter Einsatz von
DCPPCo(η^{π} -C₈H₁₃) (16)

Eine blauviolette Lösung von 1.12 g (1.85 mmol) DCPPCo(η^{π} -C₈H₁₃) (16) in 16.11 g (151.72 mmol) o-Xylol*' wird bei +20°C an der Gasbürette unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Unter H_2 -Aufnahme wird die Lösung schnell dunkelrot. Nach 24 h Reaktionszeit kondensiert man die flüchtigen Bestandteile im HV bei +40°C ab. Im Kondensat (14.74 g) konnten gaschromatographisch neben 0.18 g (1.60 mmol) Cyclooctan (86 % d.Th.) 0.37 g (3.30 mmol) cis-1,2-Dimethylcyclohexan und 14.03 g (132.13 mmol) o-Xylol, d.h. Σ = 135.43 mmol C₈-Kohlenwasserstoffe (89 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der Korrelationsfaktor zwischen der beobachteten H_2 -Aufnahme (434 ml) und dem hydrierten Produkt beträgt 1.24 .

TON = 2

*' Verhältnis Katalysator : o-Xylol = 1 : 82

16.13.3.2. Katalytische Hydrierung von o-Xylol
bei -20°C und Normaldruck unter Einsatz von
DPr⁴PPCo(η^3 -C₈H₁₇) (19)

Eine blauviolette Lösung von 0.89 g (2.00 mmol) DPr⁴PPCo(η^3 -C₈H₁₇) (19) in 23.93 g (225.37 mmol) o-Xylol*³ wird bei -20°C an der Gasbürette unter einer H₂-Atmosphäre gerührt. Die Lösung wird unter H₂-Aufnahme schnell rot und mit zunehmender Reaktionszeit immer dunkler. Nach 72 h kondensiert man die flüchtigen Bestandteile im HV bei +40°C ab. Im Kondensat (24.05 g) konnten gaschromatographisch neben 0.22 g (1.96 mmol) Cyclooctan (98 % d.Th.) 1.77 g (15.77 mmol) cis-1,2-Dimethylcyclohexan und 21.81 g (205.41 mmol) o-Xylol, d.h. Σ = 221.18 mmol C₈-Kohlenwasserstoffe (98 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der Korrelationsfaktor zwischen der beobachteten H₂-Aufnahme (1350 ml) und dem hydrierten Produkt beträgt 1.10 .

TON = 8

*³ Verhältnis Katalysator : o-Xylol = 1 : 113

16.13.4.1. Katalytische Hydrierung von Naphthalin
bei +20°C und Normaldruck unter Einsatz von
DCPPCo(η^3 -C₈H₇) (85)

9.76 g (76.14 mmol) Naphthalin werden mit 0.44 g (0.77 mmol) DCPPCo(η^3 -C₈H₇) (85)*³ versetzt. Man fügt gerade soviel THF hinzu (ca. 20 ml), so daß alles Naphthalin gelöst ist. Die

rote Lösung wird an der Gasbürette unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt; unter H_2 -Aufnahme wird die Lösung gelblicher. Nach 3 h Reaktionszeit kondensiert man die flüchtigen Bestandteile im HV bei Temperaturen bis $+200^\circ C$ um. Im Kondensat (28.27 g) konnten gaschromatographisch 4.91 g (37.14 mmol) Tetralin, 0.44 g (3.18 mmol) cis-Decalin und 4.84 g (37.76 mmol) Naphthalin, d.h. $\Sigma = 78.08$ mmol C_{10} -Kohlenwasserstoffe (102 % d.Th.) nachgewiesen werden. Das Tetralin/cis-Decalin-Verhältnis beträgt 12 : 1^{*)}. Der Korrelationsfaktor zwischen der beobachteten H_2 -Aufnahme (2150 ml) und den hydrierten Produkten beträgt 1.01 .
TON (Tetralin) = 48, TON (cis-Decalin) = 4, Σ TON = 52

*^{*)} Verhältnis Katalysator : Naphthalin = 1 : 99

+^{*)} Bei einem ähnlichen Versuch, der unter Direktanschluß an die H_2 -Bombe, d.h. ohne H_2 -Aufnahmeverfolgung mittels der Gasbürette, durchgeführt wurde, betrug das Tetralin/cis-Decalin-Verhältnis nach 24 h Reaktionszeit 9 : 1. Das Kondensat enthielt nur noch 4.24 % Naphthalin.
TON = 92

16.13.4.2. Katalytische Hydrierung von Naphthalin
bei $+20^\circ C$ und Normaldruck unter Einsatz von
DCPECo($\eta^5-C_6H_5Me_2$) (96)

9.88 g (77.08 mmol) Naphthalin werden mit 0.54 g (0.92 mmol) DCPECo($\eta^5-C_6H_5Me_2$) (96)^{*)} versetzt. Man fügt gerade soviel

THF hinzu (ca. 50 ml), so daß alles Naphthalin gelöst ist. Die rote Lösung wird an der Gasbürette bei +20°C unter einer H₂-Atmosphäre gerührt. Unter H₂-Aufnahme^{*)} wird die Lösung dunkler, gegen Reaktionsende erhält man eine dunkelblaue. Die flüchtigen Bestandteile werden im HV bei Temperaturen bis zu +200°C umkondensiert. Gaschromatographisch konnten 102.95 mg (0.97 mmol) p-Xylol (105.4 % d.Th.) nachgewiesen werden. Weiterhin enthielt das Kondensat (51.62 g) 6.35 g (48.03 mmol) Tetralin und 3.28 g (23.72 mmol) cis-Decalin, d.h. Σ = 71.75 mmol C₁₀-Kohlenwasserstoffe (93 % d.Th.). Das Kondensat enthielt kein Naphthalin, d.h. die Hydrierung ist quantitativ verlaufen^{**)}.

TON (Tetralin) = 52, TON (cis-Decalin) = 26, Σ TON = 78

^{*)} Verhältnis Katalysator : Naphthalin = 1 : 84

^{*)} Zu Beginn der katalytischen Naphthalin-Hydrierung nimmt die Lösung mehr als 800 ml H₂/h auf. Über Nacht wurde die Hydrierung mit Direktanschluß an die H₂-Bombe durchgeführt, d.h. ohne H₂-Aufnahmeverfolgung durch die Gasbürette; Reaktionszeit 24 h.

^{**)} Bei einem vergleichbaren Versuch, der nach 3 h an der Gasbürette abgebrochen wurde, betrug der Korrelationsfaktor zwischen den hydrierten Produkten und der beobachteten H₂-Aufnahme 0.96. Durch die kurze Reaktionszeit bedingt befanden sich im Kondensat noch 53.15 % Naphthalin.

16.13.5. Katalytische Hydrierung von Anthracen

bei +20°C und Normaldruck unter Einsatz von
DCPPCo(η^5 -C₆H₇) (85)

4.52 g (25.36 mmol) Anthracen werden mit 0.15 g (0.26 mmol) DCPPCo(η^5 -C₆H₇) (85)* versetzt. Man gibt 75 ml THF hinzu und rührt die gelbbraune Aufschlämmung bei +20°C an der Gasbürette unter einer H₂-Atmosphäre. Unter H₂-Aufnahme wird die Aufschlämmung dunkler, gegen Reaktionsende (ca. 5 h) erhält man eine braune. Man kondensiert die flüchtigen Bestandteile im HV bei Temperaturen bis zu +600°C um. Im Kondensat (THF-Lösung, 325.05 g) konnten gaschromatographisch 0.07 g (0.39 mmol) 9,10-Dihydroanthracen, 0.07 g (0.38 mmol) 1,2,3,4-Tetrahydroanthracen, 0.62 g (3.33 mmol) 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroanthracen und 3.52 g (19.75 mmol) Anthracen, d.h. Σ = 23.85 mmol C₁₄-Kohlenwasserstoffe (94 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der Korrelationsfaktor zwischen der beobachteten H₂-Aufnahme (355 ml) und den hydrierten Produkten beträgt 1.02 .

TON = 16

*^o Verhältnis Katalysator : Anthracen = 1 : 98

16.13.6.1. Katalytische Hydrierung von Tetralin

bei +20°C und Normaldruck unter Einsatz von
DCPPCo(η^5 -C₆H₇) (85)

9.71 g (73.44 mmol) Tetralin werden mit 0.50 g (0.87 mmol) DCPPCo(η^5 -C₆H₇) (85)* versetzt. Man fügt 60 ml THF* hinzu

und rührt die rotbraune Lösung bei +20°C an der Gasbürette unter einer H₂-Atmosphäre. Unter H₂-Aufnahme wird die Lösung dunkler. Nach 25 Minuten ist die H₂-Aufnahme beendet und die Lösung blauviolett. Man kondensiert die flüchtigen Bestandteile im HV bei Temperaturen bis zu +200°C um. Gaschromatographisch konnten 67.34 mg (0.86 mmol) Benzol (99.1 % d.Th.) nachgewiesen werden. Weiterhin enthielt das Kondensat (65.93 g) 8.68 g (65.77 mmol) Tetralin und 0.66 g (4.78 mmol) cis-Decalin, d.h. $\Sigma = 70.55$ mmol C₁₀-Kohlenwasserstoffe (96 % d.Th.). Der Korrelationsfaktor zwischen der beobachteten H₂-Aufnahme (340 ml) und dem hydrierten Produkt beträgt 1.01 .

TON = 5

*') Verhältnis Katalysator : Tetralin = 1 : 84

*') Bei einem vergleichbaren Versuch wurde die katalytische Hydrierung in reinem Tetralin, d.h. ohne THF-Zusatz, bei +20°C durchgeführt; die Reaktionszeit betrug dabei 24 Stunden. Im Kondensat konnte gaschromatographisch ein Tetralin/cis-Decalin-Verhältnis von 3 : 1 ermittelt werden, beim obigen Versuch beträgt es 14 : 1 .

16.13.6.2. Katalytische Hydrierung von Tetralin bei +20°C und Normaldruck unter Einsatz von DCPECo(η^5 -C₆H₅Me₂) (96)

Eine rote Lösung von 0.50 g (0.85 mmol) DCPECo(η^5 -C₆H₅Me₂) (96) in 9.77 g (73.89 mmol) Tetralin*') wird bei +20°C an der

Gasbürette unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Unter H_2 -Aufnahme wird die Lösung mit der Zeit immer dunkler. Die Reaktionszeit beträgt ca. 24 Stunden; die insgesamt verbrauchte H_2 -Menge 1220 ml, davon werden die ersten 770 ml in 5 h aufgenommen. Man kondensiert die flüchtigen Bestandteile im HV bei Temperaturen bis zu $+200^\circ C$ um. Gaschromatographisch konnten 83.57 mg (0.79 mmol) p-Xylol (92.6 % d.Th.) nachgewiesen werden. Weiterhin enthielt das Kondensat (9.75 g) 7.44 g (56.27 mmol) Tetralin und 2.12 g (15.33 mmol) cis-Decalin^{*)}, d.h. $\Sigma = 71.60$ mmol C_{10} -Kohlenwasserstoffe (97 % d.Th.). Der Korrelationsfaktor zwischen der beobachteten H_2 -Aufnahme und dem hydrierten Produkt beträgt 0.90 .

TON = 18

*) Verhältnis Katalysator : Tetralin = 1 : 87

**) Das Tetralin/cis-Decalin-Verhältnis beträgt ca. 4 : 1 .

16.13.7.1. Katalytische Hydrierung von Cyclohexen
bei $+20^\circ C$ und Normaldruck unter Einsatz von
DCPPCo($\eta^3-C_6H_{1.5}$) (16)

Eine blauviolette Lösung von 0.05 g (0.07 mmol) DCPPCo($\eta^3-C_6H_{1.5}$) (16) in 25.22 g (306.96 mmol) Cyclohexen^{*)} wird bei $+20^\circ C$ an der Gasbürette unter einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Unter H_2 -Aufnahme wird die Lösung schnell intensiv gelb. Nach ca. 5 h Reaktionszeit, die Lösung ist jetzt rose'-farben, kondensiert man die flüchtigen Bestandteile im

HV bei +40°C ab. Im Kondensat (21.68 g) konnten gaschromatographisch 2.19 g (26.02 mmol) Cyclohexan und 23.96 g (291.63 mmol) Cyclohexen, d.h. Σ = 317.65 mmol C₆-Kohlenwasserstoffe (103 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der Korrelationsfaktor zwischen der beobachteten H₂-Aufnahme (626 ml) und dem hydrierten Produkt beträgt 1.00 .

TON = 372

*) Verhältnis Katalysator : Cyclohexen = 1 : 4385

16.13.7.2. Katalytische Hydrierung von Cyclohexen
bei -30°C und Normaldruck unter Einsatz von
DPr⁴ PPCo(η^3 -C₆H₁₃) (19)

Eine blauviolette Lösung von 0.83 g (1.87 mmol) DPr⁴ PPCo(η^3 -C₆H₁₃) (19) in 28.66 g (348.83 mmol) Cyclohexen*) wird bei -30°C an der Gasbürette unter einer H₂-Atmosphäre gerührt. Die Lösung wird unter H₂-Aufnahme schnell gelb. Nach 24 h Reaktionszeit kondensiert man die flüchtigen Bestandteile im HV bei +40°C ab. Im Kondensat (28.15 g) konnten gaschromatographisch neben 0.16 g (1.43 mmol) Cyclooctan (76 % d.Th.) 23.67 g (281.18 mmol) Cyclohexan und 4.25 g (51.73 mmol) Cyclohexen, d.h. Σ = 332.91 mmol C₆-Kohlenwasserstoffe (95 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der Korrelationsfaktor zwischen der beobachteten H₂-Aufnahme (6995 ml) und dem hydrierten Produkt beträgt 0.98 .

TON = 150

*') Verhältnis Katalysator : Cyclohexen = 1 : 187

16.13.7.3. Katalytische Hydrierung von Cyclohexen
bei -78°C und Normaldruck unter Einsatz von
DPr⁴ PPCo(η^3 -C₆H₁₁) (19)

Eine blauviolette Lösung von 0.82 g (1.84 mmol) DPr⁴ PPCo(η^3 -C₆H₁₁) (19) in 22.91 g (278.85 mmol) Cyclohexen*') wird bei -78°C an der Gasbürette unter einer H₂-Atmosphäre gerührt. Die Lösung wird unter H₂-Aufnahme schnell gelb, die gelbe Farbe intensiviert sich mit zunehmender Reaktionszeit. Nach 72 h kondensiert man die flüchtigen Bestandteile im HV bei +40°C ab, dabei wird die gelbe Lösung immer dunkler und erscheint gegen Ende schwarz. Im Kondensat (21.60 g) konnten gaschromatographisch neben 0.21 g (1.87 mmol) Cyclooctan (102 % d.Th.) 5.21 g (61.89 mmol) Cyclohexan und 16.14 g (196.45 mmol) Cyclohexen, d.h. Σ = 258.34 mmol C₆-Kohlenwasserstoffe (93 % d.Th.) nachgewiesen werden. Der Korrelationsfaktor zwischen der beobachteten H₂-Aufnahme (1535 ml) und dem hydrierten Produkt beträgt 0.96 .

TON = 34

*') Verhältnis Katalysator : Cyclohexen = 1 : 152

17. Literatur-Verzeichnis

- 1) W. Hieber, F. Mühlbauer und E.A. Ehmann,
Ber. Deut. Chem. Ges. 65, 1090 (1932)
- 2) W. Hieber, H. Schulten und K.Krämer,
Angew. Chem. 49, 463 (1936)
- 3) R.V.G. Ewens und M.W. Lister,
Trans. Faraday Soc. 35, 681 (1939)
- 4) W. Hieber,
Die Chemie 55, 24 (1942)
- 5) G. Wilkinson und J.M. Birmingham,
J. Am. Chem. Soc. 77, 3421 (1955)
- 6) D.G. Owston, J.M. Partridge und J.M. Rowe,
Acta Crystallogr. 13, 246 (1960)
- 7) S.C. Abrahams, A.P. Ginsberg und K. Knox,
Inorg. Chem. 3, 558 (1964)
- 8) K. Weissermel und H.-J. Arpe,
Industrielle organische Chemie, 2. Auflage,
Verlag Chemie, Weinheim 1978

- 9) a. D.S. Breslow und R.F. Heck,
Chem. Ind. (London) 17, 467 (1960)
b. W.E. Fichteman und M. Orchin,
J. Org. Chem. 33, 1281 (1968)
c. W.E. Fichteman und M. Orchin,
J. Org. Chem. 34, 2790 (1969)
- 10) J. A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young
und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc. (A), 1711 (1966)
- 11) G. Koepe,
Dissertation, Universität Bochum,
voraussichtlich 1987
- 12) a. K. Jonas,
Habilitationsschrift, Universität Bochum 1978
b. K. Jonas und C. Krüger,
Angew. Chem. 92, 513 (1980)
c. K. Jonas,
Adv. Organomet. Chem. 19, 97 (1981)
- 13) K. Jonas,
Pure and Appl. Chem. 56, 63 (1984) und zit. Lit.
- 14) K. Jonas,
Angew. Chem. 97, 292 (1985)
- 15) K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J.C. Sekutowski
und Y.-H. Tsay,
Angew. Chem. 88, 682 (1976)

- 16) a. S. Otsuka und M. Rossi,
J. Chem. Soc. (A), 2630 (1968)
b. L.W. Gosser und M.A. Cushing,
Inorg. Synth. 17, 112 (1977)
- 17) H. Lehmkuhl, W. Leuchte und E. Janssen,
J. Organomet. Chem. 30, 407 (1971)
- 18) G. Wilke,
Chem. Ind. (Japan) 20, 1308 (1967)
- 19) Ch. Grard,
Dissertation, Universität Bochum 1967
- 20) H. Bönemann, W. Brijou, R. Brinkmann,
W. Meurers, R. Mynott, W. von Philipsborn
und T. Egolf,
J. Organomet. Chem. 272, 231 (1984) und zit. Lit.
- 21) K. Issleib und D.-W. Müller,
Chem. Ber. 92, 3175 (1959)
- 22) K. Issleib und A. Tzschach,
Chem. Ber. 92, 704 (1959)
- 23) K. Issleib und A. Tzschach,
Chem. Ber. 92, 1118 (1959)
- 24) K. Issleib und A. Brack,
Z. anorg. allg. Chem. 277, 258 (1954)

- 25) L. Maier,
J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 275 (1962)

- 26) K. Cibura,
Dissertation, Universität Bochum 1985

- 27) G. Burkart,
Dissertation, Universität Bochum 1985

- 28) P.W. Jolly und G. Wilke,
"The Organic Chemistry of Nickel", Vol. I,
Academic Press, London and New York 1974, S. 101

- 29) C. Krüger und Y.-H. Tsay,
Acta Crystallogr. 28, 1941 (1972)

- 30) D.J. Peterson und H.R. Hays,
J. Org. Chem. 30, 1939 (1965)

- 31) H.H. Karsch und H. Schmidbaur,
Z. Naturforschung B 32, 762 (1977)

- 32) P.E. Garrou,
Chem. Rev. 81, 229 (1981)

- 33) T.G. Appelton, M.A. Bennett und I.B. Tomkins,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 439 (1976)

- 34) S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze,
J. Organomet. Chem. 169, 107 (1979)

- 35) D.A. Slack und M.C. Baird,
Inorg. Chim. Acta 24, 277 (1977)
- 36) W.L. Steffen und G.J. Palenik,
Inorg. Chem. 15, 2432 (1976)
- 37) a. A. Sacco und R. Ugo,
J. Chem. Soc., 3274 (1964)
b. F. Zingales, F. Canziani und A. Chiesa,
Inorg. Chem. 2, 1303 (1963)
- 38) M. Rossi und A. Sacco,
Chem Comm., 471 (1969)
- 39) a. R.F. Heck und D.S. Breslow,
J. Am. Chem. Soc. 82, 750 (1960)
b. R.F. Heck und D.S. Breslow,
J. Am. Chem. Soc. 83, 1097 (1961)
- 40) D. Habermann,
Dissertation, Universität Bochum 1980
- 41) K. Jonas und G. Wilke,
Angew. Chem. 82, 295 (1970)
- 42) K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba
und G. Wilke,
Angew. Chem. 85, 1002 (1973)

- 43) C. Krüger,
Angew. Chem. 84, 412 (1972)

- 44) P.W. Jolly und G. Wilke,
"The Organic Chemistry of Nickel", Vol. I,
Academic Press, London and New York 1974, S. 145

- 45) D.S. Moore und S.D. Robinson,
Chem. Soc. Rev. 12, 415 (1983)

- 46) C.B. Cooper, D.F. Shriver und S. Onaka,
Adv. Chem. Ser. 167, 232 (1978)

- 47) M.D. Fryzuk,
Can. J. Chem. 61, 1347 (1983)

- 48) T. Yoshida, T. Yamagata, T.H. Tulip, J.A. Ibers
und S. Otsuka,
J. Am. Chem. Soc. 100, 2063 (1978)

- 49) M. Green, J.A.K. Howard, J. Proud, J.L. Spencer,
F.G.A. Stone und C.A. Tsipis,
Chem. Comm., 671 (1976)

- 50) S. Komiya, T.A. Albright, R. Hoffmann
und J.K. Kochi,
J. Am. Chem. Soc. 98, 7255 (1976)

- 51) R. Mynott,
unveröffentlichte Ergebnisse

- 52) P.H. Bird und M.R. Churchill,
Chem. Comm., 777 (1967)
- 53) M.R. Churchill und R.F. Scholer,
Inorg. Chem. 8, 1950 (1969)
- 54) P.J. Van Vurren, R.J. Fletterick, J. Meinwald
und R.E. Hughes,
J. Am. Chem. Soc. 93, 4394 (1971)
- 55) M. Mathew und G.J. Palenik,
Inorg. Chem. 11, 2809 (1972)
- 56) D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin, Y. Jeannin
und F. Robert,
J. Organomet. Chem. 220, C7 (1981)
- 57) S.L. Grundy, A.J. Smith, H. Adams und P.M. Maitlis,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1747 (1984)
- 58) a. I.U. Khand, P.L. Pauson und W.E. Watts,
J. Chem. Soc. (C), 2257 (1968)
b. I.U. Khand, P.L. Pauson und W.E. Watts,
J. Chem. Soc. (C), 2024 (1969)
- 59) D. Baudry, P. Boydell und M. Ephritikhine,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 525 (1986)
- 60) D. Baudry, P. Boydell und M. Ephritikhine,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 531 (1986)

- 61) a. K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott
und Y.-H. Tsay,
Angew. Chem. 95, 637 (1983)
b. K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott
und Y.-H. Tsay,
Angew. Chem. Suppl., 920 (1983)
- 62) A.W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus
und C. Krüger,
J. Am. Chem. Soc. 105, 5479 (1983)
- 63) K. Jonas, V. Wiskamp, Y.-H. Tsay und C. Krüger,
J. Am. Chem. Soc. 105, 5480 (1983)
- 64) a. K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann,
Angew. Chem. 95, 729 (1983)
b. K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann,
Angew. Chem. Suppl., 1005 (1983)
- 65) C. Krüger,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 66) H.-F. Klein, K. Ellrich, S. Lamac, G. Lull,
L. Zsolnai und G. Huttner,
Z. Naturforschung B 40, 1377 (1985)
- 67) J.O. Albright, S. Dalta, B. Dezube, J.K. Konba,
D.S. Marywick, S.S. Wreford und B.M. Foxman,
J. Am. Chem. Soc. 101, 611 (1979)

- 68) R.J. Harper,
US Pat. 3 073 855 (1963)
- 69) T.A. Manuel,
Inorg. Chem. 3, 1794 (1964)
- 70) W.A. Fordyce, R. Wilczynski und J. Halpern,
J. Organomet. Chem. 296, 115 (1985)
- 71) F. Hanic und O.S. Mills,
J. Organomet. Chem. 11, 151 (1968)
- 72) K. Wiberg,
Angew. Chem. 98, 312 (1986)
- 73) K. Jonas,
J. Organomet. Chem. 78, 273 (1974)
- 74) D.J. Brauer und C. Krüger,
Inorg. Chem. 16, 884 (1977)
- 75) a. M. Brookhart und M.L.H. Green,
J. Organomet. Chem. 250, 395 (1983)
b. N.J. Fitzpatrick und M.A. McGinn,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1637 (1985)
c. P.N.V. Pavankumar, B. Ashok und E.D. Jennis,
J. Organomet. Chem. 315, 361 (1986)
d. M. Grassi, B.E. Mann, P. Manning und C.M. Spencer,
J. Organomet. Chem. 307, C55 (1986)

- 76) J. Müller, H. Menig und P.V. Rinze,
J. Organomet. Chem. 181, 387 (1979)
- 77) a. C.A. Tolman,
J. Am. Chem. Soc. 92, 6777 (1970)
b. C.A. Tolman,
J. Am. Chem. Soc. 92, 6785 (1970)
- 78) H. Eshtiagh-Hosseini und J.F. Nixon,
J. Organomet. Chem. 192, C9 (1980)
- 79) P.V. Rinze,
Angew. Chem. 86, 351 (1974)
- 80) W.W. Prichard,
US Pat. 2 600 571 (1952)
(Chem. Abstr. 46, 10188 (1952))
- 81) a. W.R. McClellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps,
E.L. Muetterties und B.W. Howk,
J. Am. Chem. Soc. 83, 1601 (1961)
b. M.L.H. Green und P.L.I. Nagy,
Adv. Organomet. Chem. 2, 325 (1964)
c. E.O. Fischer und H. Werner,
Metal π -Complexes, Complexes with Di- and
Oligo-Olefinic Ligands,
Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, London,
New York 1966, Vol. 1

- 82) a. H.B. Jonassen, R.J. Stearns, J. Kenttämäa,
D.W. Moore und A.G. Whittaker,
J. Am. Chem. Soc. 80, 2586 (1958)
b. C.L. Aldrige, H.B. Jonassen und E. Pulkinnen,
Chem. Ind. (London), 374 (1960)
- 83) G. del Piero, G. Perego und M. Cesari,
Gazz. Chim. Ital. 105, 529 (1975)
- 84) a. T.V. Ashworth, E. Singleton und M. Laing,
J. Organomet. Chem. 117, C113 (1976)
b. T.V. Ashworth, E. Sinngleton, M. Laing und L. Pope,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1032 (1978)
- 85) Einem Vorschlag von R.S. Mullikan folgend,
bezeichnet man mit s-cis eine Anordnung zweier,
konjugierter Doppelbindungen in einer Ebene auf
derselben Seite der verbindenden Einfachbindung
(s...single bond) und entsprechend bei s-trans
auf entgegengesetzten Seiten. Siehe auch:
H.B. Kagan, "Organische Stereochemie", S. 36f.,
120ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1977
- 86) T. Joswig,
Dissertation, Universität Bochum 1984
- 87) G. Erker, J. Wicher, C. Krüger und A.-P. Chiang,
Chem. Ber. 115, 3311 (1982)

- 88) P.V. Rinze und H. Nöth,
J. Organomet. Chem. 30, 115 (1971)
- 89) M.L.H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc., 989 (1960)
- 90) M.A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc., 2037 (1961)
- 91) R.A. Alexander, N.C. Baenziger, C. Carpenter
und J.R. Doyle,
J. Am. Chem. Soc. 82, 535 (1960)
- 92) E.W. Abel, M.A. Bennett und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc., 3178 (1959)
- 93) a. M.A. Bennett und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc., 1418 (1961)
b. M.A. Bennett, R.J.H. Clark und D.L. Milner,
Inorg. Chem. 6, 1647 (1967)
- 94) a. S.D. Robinson und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc. (A), 300 (1966)
b. L. Ruiz-Ramirez, T.A. Stephenson und E.S. Swithes,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1770 (1973)
c. D.E. Bergbreiter, B.E. Bursten, M.S. Bursten
und F.A. Cotton,
J. Organomet. Chem. 205, 407 (1981)

- 95) a. J. Newman und A.R. Manning,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1593 (1973)
- b. F.S. Stephens,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1754 (1972)
- c. A.R. Manning,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 821 (1972)
- d. I.L.C. Campbell und F.S. Stephens,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 226 (1975)
- e. P. McArdle und A.R. Manning,
J. Chem. Soc. (A), 2123 (1970)
- f. S. Swaminathan und L. Lessinger,
Cryst. Struct. Commun. 7, 621 (1978)
- g. E.W. Abel, M.A. Bennett und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc., 3178 (1959)
- h. R.N. Hazeldine, R.J. Lunt und R.V. Parish,
J. Chem. Soc. (A), 3696 (1971)
- i. A.H. Reis, C. Willi, S. Siegel und B. Tani,
Inorg. Chem. 18, 1859 (1979)
- j. T. Kitamura und T. Joh,
J. Organomet. Chem. 65, 235 (1974)
- 96) a. A. Salzer, T.L. Court und H. Werner,
J. Organomet. Chem. 54, 325 (1973)
- b. T.L. Court und H. Werner,
J. Organomet. Chem. 65, 245 (1974)
- c. M. Green und T.A. Kuc,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 832 (1972)

- 96) d. M. Green, T.A. Kuc und S.H. Taylor,
J. Chem. Soc. (A), 2334 (1971)
e. R.R. Schrock und J.A. Osborn,
J. Am. Chem. Soc. 93, 3089 (1971)
f. L.M. Haines,
Inorg. Chem. 9, 1517 (1970)
- 97) K. Jonas,
Dissertation, Universität Bochum 1968
- 98) A.R. Fraser, P.H. Bird, S.A. Bezman, J.R. Shapley,
R. White und J.A. Osborn,
J. Am. Chem. Soc. 95, 597 (1973)
- 99) J.R. Blackborow, U. Feldhoff, F.-W. Grevels,
R.H. Grubbs und A. Miyashita,
J. Organomet. Chem. 173, 253 (1979)
- 100) S. Yoshikawa, J. Kiji und J. Furukawa,
Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 1093 (1976)
- 101) P.W. Jolly, F.G.A. Stone und K. Mackenzie,
J. Chem. Soc., 6416 (1965)
- 102) H. Witty,
Dissertation, Universität München 1983
- 103) M.J. Doyle, J. McMeeking und P. Binger,
Chem. Comm., 376 (1976)

- 104) a. R.B. Woodward und R. Hoffmann,
Angew. Chem. 81, 797 (1969)
b. Nguyen Trong Anh,
Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung,
Verlag Chemie, Weinheim 1972
- 105) P.W. Jolly und G.Wilke,
"The Organic Chemistry of Nickel", Vol. I,
Academic Press, London and New York 1974, S. 255
- 106) B. Bogdanovic', M. Kröner und G. Wilke,
Ann. Chem. 699, 1 (1966)
- 107) M. Brookhart, M.L.H. Green und R.B.H. Pardy,
Chem. Comm., 691 (1983)
- 108) H.B. Kagan,
"Organische Stereochemie", G. Thieme Verlag,
Stuttgart 1977
- 109) R.B. Cracknell, A.G. Orpen und J.L. Spencer,
Chem. Comm., 326 (1984)
- 110) M. Brookhart, W. Lamanna und M.B. Humphrey,
J. Am. Chem. Soc. 104, 2117 (1982)

- 111) a. R.L. Harlow, R.J. McKinney und S.D. Ittel,
J. Am. Chem. Soc. 101, 7496 (1979)
- b. J.M. Williams, R.K. Brown, A.J. Schultz,
G.D. Stucky und S.D. Ittel,
J. Am. Chem. Soc. 100, 7407 (1978)
- c. R.K. Brown, J.M. Williams, A.J. Schultz,
G.D. Stucky, S.D. Ittel und R.L. Harlow,
J. Am. Chem. Soc. 102, 981 (1980)
- d. M. Brookhart, T.H. Whitesides und J.M. Crockett,
Inorg. Chem. 15, 1550 (1976)
- 112) H. Bönnemann,
Angew. Chem. 82, 699 (1970)
- 113) H. Beyer und W. Walter,
Lehrbuch der Organischen Chemie, 20. Auflage,
S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1984, S. 174f.
u. zit. Lit.
- 114) H. Bönnemann, C. Grard, W. Kopp, W. Pump, K. Tanaka
und G. Wilke,
Angew. Chem. 83, 1024 (1973)
- 115) P.V. Rinze,
J. Organomet. Chem. 77, 259 (1974)
- 116) M.L.H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc., 3753 (1959)

- 117) W.E. Geiger, W.L. Bowden und N.E. Murr,
Inorg. Chem. 18, 2358 (1979) u. zit. Lit.
- 118) J. Chatt und J.M. Davidson,
J. Chem. Soc., 843 (1965)
- 119) U.A. Gregory, S.D. Ibekwe, B.T. Kilbourn
und D.R. Russell,
J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor., 1118 (1971)
- 120) R.H. Crabtree,
Chem. Rev. 85, 245 (1985)
- 121) a. W.D. Jones und F.J. Feher,
J. Am. Chem. Soc. 104, 4210 (1982)
b. W.D. Jones und F.J. Feher,
J. Am. Chem. Soc. 106, 1650 (1984)
- 122) A.H. Janowicz und R.G. Bergman,
J. Am. Chem. Soc. 105, 3929 (1983)
- 123) a. D. Baudry, M. Ephritikhine und H. Felkin,
Chem. Comm., 606 (1982)
b. D. Baudry, M. Ephritikhine und H. Felkin,
Chem. Comm., 1243 (1980)
- 124) D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin
und R. Holmes-Smith,
Chem. Comm., 788 (1983)

- 125) a. D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin
und J. Zakrezewski,
Chem. Comm. 1235 (1982)
- b. D. Baudry, M. Ephritikhine, H. Felkin
und J. Zakrezewski,
Tetrahedron Lett., 1283 (1984)
- 126) a. R.H. Crabtree, J.M. Mihelcic und J.M. Quirk,
J. Am. Chem. Soc. 101, 7738 (1979)
- b. R.H. Crabtree, M.F. Mellea, J.M. Mihelcic
und J.M. Quirk,
J. Am. Chem. Soc. 104, 107 (1982)
- c. R.H. Crabtree, P.C. Demon, D. Eden, J.M. Mihelcic,
C.P. Parnell, J.M. Quirk und G.E. Morris,
J. Am. Chem. Soc. 104, 6994 (1982)
- 127) H. Priemer,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 128) P. Binger, T.R. Martin, R. Benn, A. Rufinska
und G. Schroth,
Z. Naturforschung B 39, 993 (1984)
- 129) R.L. Pruett und W.R. Myres,
US Pat. 3 159 659 (1962)
(Chem. Abstr. 62, 7800 (1965))

- 130) R.C. Kerber und D.J. Ehntholt,
Synthesis, 449 (1970)
- 131) J. Altman und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc., 5564 (1964)
- 132) E.O. Fischer und B.J. Weimann,
J. Organomet. Chem. 8, 535 (1967)
- 133) E.O. Fischer und B.J. Weimann,
Z. Naturforschung B 21, 84 (1966)
- 134) H.-F. Klein, J. Groß, H. Willy und D. Neugebauer,
Z. Naturforschung B 39, 643 (1984)
und zit. Lit.
- 135) H.-F. Klein, R. Hammer, J. Wenninger und J. Groß,
in B. Pullmann (ed.): Catalysis in Chemistry and
Biochemistry, Vol. 12, S. 285ff.,
D. Reidel, Dordrecht 1979
- 136) K. Kubo, L.S. Pu, A. Yamamoto und S. Ikeda,
J. Organomet. Chem. 84, 369 (1975)
- 137) A. Agnes, I.W. Bassi, C. Benedicenti, R. Intrito,
M. Calcaterra und C. Santini,
J. Organomet. Chem. 129, 401 (1977)

- 138) a. G. Wilke und G. Herrmann,
Angew. Chem. 74, 693 (1962)
b. W. Dreissig und H. Dietrich,
Acta Cryst. B 37, 931 (1981)
c. K.D. Schramm und J.A. Ibers,
Inorg. Chem. 19, 2441 (1980)
- 139) A. Visser, R. van der Linde und R.O. de Jongh,
Inorg. Synth. 16, 127 (1976)
- 140) R.G. Nuzzo, T.J. McCarthy und G.M. Whitesides,
Inorg. Chem. 20, 1312 (1981)
- 141) a. P.-T. Cheng und S.C. Nyburg,
Can. J. Chem. 50, 912 (1972)
b. D.M. Blake und D.M. Roundhill,
Inorg. Synth. 18, 120 (1978)
- 142) a. H.-F. Klein,
Angew. Chem. 92, 362 (1980)
b. H.-F. Klein, R. Hammer, J. Wenninger, P. Friedrich
und G. Huttner,
Z. Naturforschung B 33, 1267 (1978)
- 143) a. vgl. $(bpy)_3Co^{2+}$, $\mu_B = 2.23$,
Lanndolt-Börnstein,
"Magnetismus der Übergangsmetallverbindungen",
neue Serie, Gruppe 2, Band 2, Springer Verlag,
Berlin-Heidelberg-New-York 1966
b. S. Herzog, R. Klausch und J. Cantos,
Z. Chem. 4, 150 (1964)

- 144) M. Tadic,
persönliche Mitteilung
- 145) M.C. Rakowski, F.J. Hirsekorn, L. Stuhl
und E.L. Muettertides,
Inorg. Chem. 15, 2379 (1976)
- 146) L.S. Stuhl, M. Rakowski DuBois, F.J. Hirsekorn,
J.R. Bleeke, A.E. Stevens und E.L. Muettertides,
J. Am. Chem. Soc. 100, 2405 (1978)
- 147) J.R. Bleeke und E.L. Muettertides,
J. Am. Chem. Soc. 103, 556 (1981)
- 148) M.J. Russell, C. White und P.M. Maitlis,
Chem. Comm., 427 (1977)
- 149) M.A. Bennett, T.-N. Huang und T.W. Turney,
Chem. Comm., 312 (1979)
- 150) K.J. Klabunde, B.B. Anderson, M. Bader
und L.J. Radonovich,
J. Am. Chem. Soc. 100, 1313 (1978)
- 151) E.L. Muettertides und J.R. Bleeke,
Acc. Chem. Res. 12, 324 (1979)
- 152) E.L. Muettertides und F.J. Hirsekorn,
J. Am. Chem. Soc. 96, 4063 (1974)

- 153) E.L. Muetterties, M.L. Racowski, F.J. Hirsekorn,
W.D. Larson, V.J. Basus und F.A.L. Anet,
J. Am. Chem. Soc. 97, 1266 (1975)
- 154) F.J. Hirsekorn, M.L. Racowski und E.L. Muetterties,
J. Am. Chem. Soc. 97, 237 (1975)
- 155) C. Cordes,
Chem. Ber. 95, 3084 (1962)
- 156) K. Issleib und G. Döll,
Chem. Ber. 96, 1544 (1963)
- 157) R. Köster, S. Arora und P. Binger,
Liebigs Ann. Chem., 1219 (1973)
- 158) D. Henneberg, B. Weimann und E. Ziegler,
Chromatographia 7, 483 (1974)
- 159) a. G. Schomburg, H. Husmann und F. Weeke,
J. Chromat. 99, 63 (1974)
b. G. Schomburg, H. Husmann und F. Weeke,
Chromatographia 8, 517 (1975)
c. G. Schomburg, R. Dielmann und H. Husmann,
J. Chromat. 122, 55 (1976)
d. G. Schomburg, H. Husmann und F. Weeke,
Chromatographia 10, 580 (1977)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Harald Priemer
Geburtsdatum	22.09.1957
Geburtsort	Fellhammer Krs. Waldenburg/Schlesien
Eltern	Horst und Helga Priemer, geb. Göldner

Ausbildungsdaten

Schulausbildung	1964 - 1967	Volksschule in Bochum-Riemke
	1967 - 1976	Freiherr-vom-Stein-Schule in Bochum (Gymnasium, mathematisch-natur- wissenschaftlicher Zweig) Abschluß: Abitur
Studium	1976	Physikalisches Vorsemester, Ruhr-Universität Bochum
	1976 - 1983	Chemie, Ruhr-Universität Bochum, Abschluß: Diplom-Chemiker
	1978	Diplom-Vorprüfung
	1982 - 1983	Anfertigung der Diplom-Arbeit am Lehrstuhl für Organische Chemie III, Prof. Dr. Dr. h.c. G. Snatzke, unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Duddeck, Thema: "Versuche zur Darstellung und ^{13}C -NMR-spektro- skopische Untersuchungen von Alkyl- und Aryladamantan-Derivaten"
	1983 - 1987	Anfertigung der vorliegenden Doktor-Arbeit am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Klaus Jonas

